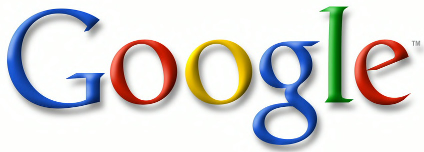



SEAL OF THE UNIVERSITY OF CALIFORNIA
LET THERE BE LIGHT
1868

Jahresbericht

über die Fortschritte

der

reinen, pharmaceutischen und technischen

Chemie,

Physik, Mineralogie und Geologie.

Unter Mitwirkung von

H. Buff, E. Dieffenbach, C. Ettling, F. Knapp, H. Will, F. Zamminer

herausgegeben von

Justus Liebig und Hermann Kopp.

Für 1852.

Giessen.

J. Ricker'sche Buchhandlung.

1853.

Wie für die vorhergehenden Jahresberichte, übernahm auch für den vorliegenden Herr Prof. Buff die Berichterstattung bezüglich der Molecularwirkungen, der Electricität und theilweise des Magnetismus; Herr Prof. Zamminer bezüglich des Diamagnetismus, der Bewegungslehre, der Akustik, der Optik und eines Theils der Wärmelehre; Herr Prof. Will bezüglich eines Theils der Chemie und namentlich der analytischen Chemie; Herr Prof. Knapp bezüglich der technischen Chemie; Herr Prof. Ettling bezüglich der Mineralogie; Herr Prof. Dieffenbach bezüglich der chemischen Geologie.

Justus Liebig. Hermann Kopp.

Inhaltsverzeichnifs.

Physik und physikalische Chemie.

Unorganische Chemie.

Organische Chemie.

Analytische Chemie.

Technische Chemie.

Mineralogie.

Chemische Geologie.

Physik und physikalische Chemie.

Von **Paucker** (1) sind zwei Aufsätze über Ausgleichungsrechnung erschienen. Der erste ist bestimmt zu zeigen, dafs der mittlere Fehler eines Mittels durch die Ausgleichung allein zu niedrig gefunden wird. Der zweite giebt ein abgekürztes Verfahren an, eine gewisse Zahl von Mittelwerthen aus einer Zahl von Beobachtungen in dem Falle zu finden, wenn der Unterschied beider Zahlen beträchtlich geringer ist, als die Anzahl der zu findenden Mittel. Statt, wie gewöhnlich, zuerst die Mittel zu bestimmen und durch sie die Beobachtungen auszugleichen, werden hier zuerst die Beobachtungen ausgeglichen und aus den ausgeglichenen Beobachtungen die Mittel berechnet. Allgemeines. Ausgleichungsrechnung.

Paucker (2) hat ferner sehr ausführliche Ausgleichungsrechnungen zur Bestimmung des Verhältnisses der verschiedenen angenommenen Normalmafse vorgenommen. Er geht davon aus, dafs eine zuverlässige Fixirung der französischen Normalmafsstäbe gar nicht existire und der mittlere Yard der messingenen Mafsröhre der astronomischen Gesellschaft zu London das einzige fest bestimmte wissenschaftliche Mafs sei. Er nennt diesen den *astronomischen* Anwendung derselben auf Mafsvergleichung.

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 233 u. 234. — (2) Petersb. Acad. Bull. X, 209.

Anwendung der Ausgleichungsrechnung auf Maſsvergleichung.

Yard, den 36ten Theil desselben einen astronomischen Zoll und denkt sich letzteren in 100·000 Theile getheilt. — Für die Ausdehnung der an den Maſsstäben vorkommenden Metalle durch die Wärme hat er, um nicht nur die Fehler der Beobachtung, sondern auch die constanten Fehler der Methoden auszugleichen, aus zahlreichen Beobachtungen folgende Mittelwerthe berechnet, gültig für 10° C.:

Eisen	25	Bestimmungen	0,00011612	Mittl. Fehler	0,000001059
Messing	17	„	0,00018715	„ „	0,000001203
Platin	5	„	0,000091425	„ „	0,000008042

Verglichen mit dem astronomischen Yard findet Paucker die folgenden Werthe für eine Anzahl anderer Normalmaſse:

Astronomischer Yard	36,0000000	astron.	Zoll
Dänischer Yard	35,9997289	„	„
Russischer Yard	36,0000478	„	„
Englischer Reichs-Yard	35,9995725	„	„
Englischer Strichmeter nach Kater (1)	39,3691295	„	„
„ „ nach Baily .	39,3689658	„	„
Französischer Strichmeter nach Kater	39,3698220	„	„
„ „ nach Baily	39,3696583	„	„
Englischer Flächenmeter nach Kater	39,3698463	„	„
„ „ nach Baily	39,3694035	„	„

Molecularwirkungen. Capillaritätserscheinungen.

E. Bède hat der Königl. Belgischen Academie eine experimentelle Arbeit über die Capillarsenkung des Quecksilbers und die Capillarerhebung des Wassers vorgelegt, über welche sich Plateau (2) in anerkennender Weise ausspricht. Die Depression des Quecksilbers wurde in Glasröhren von 0,073 bis 5^{mm},028 Weite gemessen; die Messungen zeigten von den kleinsten Durchmessern bis zu dem von 1^{mm} eine sehr befriedigende Uebereinstimmung mit dem durch die Theorie gerechtfertigten Gesetze des umgekehrten Verhältnisses der Durchmesser. — Bei dem Wasser dagegen,

(1) Bei der Vergleichung der Meter mit dem Yard sind erstere bei 0°, das letztere bei 16²/₃° Temp. angenommen. — (2) Instit. 1852, 379.

dessen Erhebung in Röhren von 0,094 bis 5^{mm},028 beobachtet wurde, zeigten sich kleine Abweichungen von jenem Gesetze, von ganz ähnlicher Art, wie sie sich aus den Versuchen Simon's (1) ergeben haben; d. h. das Product der gehobenen Säule mit dem Durchmesser des Rohrs nahm bei abnehmender Weite des letzteren um ein Geringes zu. Diese Anomalie hat Plateau auf folgende Art mit der Theorie in Uebereinstimmung zu bringen gesucht. Es ergiebt sich als unmittelbare Folgerung aus der Theorie, dafs die Höhe der Säule, welche in einem sehr engen, zuvor benetzten Rohr aufgestiegen ist, im umgekehrten Verhältnisse zum Radius der hohlen Halbkugel steht, welche die Wassersäule oben begrenzt. Diese Halbkugel lehnt sich aber unmittelbar nicht an die Röhrenwand, sondern an die flüssige Schicht, womit die Innenfläche des Rohrs auch oberhalb der Säule benetzt ist. Ihr Radius ist daher augenscheinlich um die Dicke der benetzenden Schicht geringer als derjenige des Rohrs. So klein immerhin diese Dicke sein mag, so ist sie doch nicht ganz verschwindend und mufs sich folglich bei zunehmender Enge der Röhre mehr und mehr geltend machen. Betrüge sie auch nur ein Tausendtel Millimeter, so genügt diefs, wie Plateau findet, um die von Bède gemessenen Capillarerhebungen mit der Theorie in Einklang zu bringen.

Capillaritätserscheinungen.

Man wird sich der Versuche erinnern, welche Danger (2) angestellt hat, um die Kuppe des Quecksilbers in Glasröhren, die von diesem flüssigen Metalle enthalten, in einen Cylinder von gleicher Grundfläche zu verwandeln. E. Desains (3) giebt nun an, dafs die Höhe m des dem Meniskus gleichen Cylinders ganz allgemein durch die einfache Relation $m = \frac{a^2 \cos \omega}{a} - h$ bestimmt ist. ω bedeutet den Winkel, den die Oberfläche der Flüssigkeit

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 4. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 14. — (3) Compt. rend. XXXIV, 765; Pogg. Ann. LXXXVI, 491.

Capillaritätserscheinungen.

mit der Röhrenwand bildet, α den Radius des Rohrs, a^2 eine Constante, daher der Ausdruck $\frac{a^2 \cos \varphi}{\alpha}$ die Hebung oder Senkung der Flüssigkeit in einem sehr engen Rohr; h ist die Hebung oder Senkung des Scheitels der krummen Fläche über oder unter das äufsere Niveau. Desains prüfte die Brauchbarkeit dieser Formel, indem er h mit Hülfe der La Place'schen Formeln aufsuchte und m daraus ableitete. Die Uebereinstimmung der Rechnung mit den Versuchen Danger's war so befriedigend, dafs Desains hierauf dieselbe Formel benutzte, um die folgende Berichtigungstafel zur Bestimmung des Volums gasförmiger Körper, welche über Wasser abgeschlossen sind, zu entwerfen:

α	m	α	m	α	m	α	m	α	m
1	0,317	5	1,140	9	1,244	13	1,041	25	0,608
2	0,607	6	1,252	10	1,193	14	0,992	30	0,504
3	0,839	7	1,365	11	1,142	15	0,945		
4	0,998	8	1,299	12	1,091	16	0,744		

α und m sind in Millimetern ausgedrückt.

Hat man ein Gas in einem graduirten Rohr von bekannter Weite α über Wasser bis zum Scheitelpunkte der Flüssigkeit gemessen, so ist von dem abgemessenen Volume ein Gascylinder von der Weite des Rohrs und der Höhe m abzuziehen.

Für getheilte Röhren unter 2 Centimeter Durchmesser läfst sich diese Berichtigung nach Desains hinreichend genau dadurch bewerkstelligen, dafs man sieht, wie viele Abtheilungen die Höhe des Meniskus einnimmt, davon ein Drittel nimmt und vom Gasvolum abzieht.

Verdichtung der Gase an Glas.

Chiozza (1) hat einen Apparat beschrieben, den er für brauchbar hält, um den Coëfficienten der durch Berührung gasförmiger Körper mit Glas bewirkten Verdichtung zu bestimmen. Resultate zur Mittheilung geeignet konnte er selbst damit nicht erlangen.

(1) Rev. scientif. industr. [4] I, 113.

Atomenlehre. Krystallisation und Krystallbildung.

Brame (1) hat seine Untersuchungen über den Utricularzustand der Materie (2) fortgesetzt. — Derselbe (3) hat die von Daniell (4) und andern längst gemachten Beobachtungen wiederholt, dafs bei unvollständiger Einwirkung eines Lösungsmittels auf Krystalle das übrig Bleibende theils nach den Spaltungsrichtungen Reifen und Vertiefungen zeigt, theils eine der Hauptformen des Systems, zu welchem die Substanz gehört, deutlich annimmt; er bezeichnet diese Erscheinung als *Spaltung auf nassem Wege*. — Er theilt ferner (5) die Resultate mit, welche er in dieser Beziehung durch Einwirkung verdünnter Flufssäure auf Granat erhielt, wo den Kanten (des Dodekaëders?) parallele Streifen sich zeigten. Bei Einwirkung einer Mischung von Flufsspath und Schwefelsäure oder von Flufssäuredämpfen auf Glas bildeten sich nach innen ausgezackte Ringe, deren Mittelpunkt durch eine kleine Vertiefung oder Erhöhung bezeichnet war, Streifen und Unebenheiten (vgl. bei Glas in dem Bericht über unorganische Chemie). Bei Einwirkung von wässerigem Kali auf Spinelle zeigten sich Spaltungsrichtungen (in welchem Sinne?) angedeutet, und einige undurchsichtige wurden durchsichtig; auch mittelst Flufssäure liefsen sich auf Spinellen Spaltungsrichtungen andeuten. Durch unvollständige Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf rhombische Schwefelkrystalle habe er aus diesen quadratische Tafeln erhalten.

G. Duvernoy (6) hat Untersuchungen über die ausdehnende Wirkung der Krystallisationskraft mitgetheilt. Durch viele Versuche wird er zu dem Schlufs geführt, eine grofse Anzahl von Körpern, welche krystallinische Structur annehmen können, könne bei sehr langsamem Uebergang aus dem geschmolzenen in den festen Zustand sich, mit

(1) Instit. 1852, 192. 207. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 11; f. 1851, 313 f. — (3) Instit. 1852, 232. — (4) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chemie, 4. Aufl., I, 19. — (5) Compt. rend. XXXV, 666; Instit. 1852, 350. — (6) Jahrb. Miner. 1852, 781.

Krystallisation und Krystallbildung.

Beibehaltung der flüssigen Form, bis zu einem Grade zusammenziehen und eine Dichtigkeit erreichen, welche die des krystallinisch-festen Zustands übersteige, so dafs bei dem Uebergang in den letzteren Ausdehnung eintrete. Zwischen wesentlicher Vergröfserung der Raumerfüllung beim Erstarren (Verringerung des specifischen Gewichts) und zufälliger (durch die Art, wie die sich bildenden Krystalle sich aneinander lagern und welche Zwischenräume sich zwischen ihnen bilden) ist nicht so genau unterschieden, wie es nöthig wäre. — Duvernoy fand auch bestätigt, dafs bei vielen Auflösungen von Salzen das Volum der Lösung kleiner ist, als das Volum des Salzes und des Wassers vor der Lösung zusammengenommen.

Payen (1) empfiehlt zur Darstellung grofser Krystalle einen Circulirapparat, in dessen einem Theil das Auflösungsmittel erwärmt wird, sich mit dem zu lösenden Körper sättigt, und in Folge der durch die Erwärmung selbst hervorgebrachten Strömung (ähnlich wie bei den Apparaten für Heizung mit warmem Wasser) in einen kälteren Theil des Apparats fliefst, wo der aufgelöste Körper theilweise in Krystallen abgeschieden wird; die Flüssigkeit kommt dann wieder in den wärmeren Theil, u. s. f.

Becquerel (2) hat die Nachbildung krystallisirter Mineralien durch die Einleitung langsam vor sich gehender chemischer Einwirkungen, namentlich durch electrochemische Wirkung, untersucht. Die von ihm angewendeten Methoden hat er zum Theil schon früher (3) beschrieben; er hebt jetzt namentlich folgende hervor. — Eine Auflösung von Kieselsäure oder Thonerde in Kali oder Natron läfst man in einem verschlossenen Gefäfse auf ein galvanisches Element

(1) Compt. rend. XXXIV, 578; Instit. 1852, 122; J. pr. Chem. LVI, 319; Pharm. Centr. 1852, 383. — (2) Compt. rend. XXXIV, 29; Instit. 1852, 27; J. pr. Chem. LV, 337; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 199; Pharm. Centr. 1852, 150; Phil. Mag. [4] III, 235. — (3) Compt. rend. XX, 1509.

einwirken, das aus einem oxydirbaren Metall und einem darum gewundenen Kupfer- oder Platindraht besteht. Auf amalgamirtem, mit Kupferdraht umwundenem Zink bilden sich so kleine Reguläroctaëder von Zinkoxydhydrat ZnO,HO; auf mit Kupferdraht umwundenem Blei bilden sich grünliche (ein gelbliches Pulver gebende), durchsichtige Krystalle von wasserfreiem Bleioxyd, welche nach Becquerel sich wahrscheinlich von einem geraden rhombischen Prisma ableiten. — Nach siebenjähriger Einwirkung von Schwefelblei (Bleiglanz) auf eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd und Chlornatrium hatten sich abgeschieden: Chlornatrium in grofsen Krystallen; Chlorblei in schwach-gelblichen Nadeln und Würfeln; schwefels. Bleioxyd in denen des natürlichen Bleivitriols ähnlich geformten Krystallen; eine Verbindung von schwefels. Bleioxyd mit Chlorblei in Nadeln; basisches Chlorblei in mikroscopischen Krystallen; unkrystallinisches schwarzes Schwefelkupfer; je nach dem Zusammensetzungsverhältnifs und der Concentration der Lösung bildete sich die eine oder die andere dieser Substanzen vorzugsweise. — Aus einer mit schwefels. Kupferoxyd und Chlornatrium gesättigten und dann mit dem dreifachen Volum Wasser verdünnten Lösung, in welche ein mit Platindraht umwundenes Stück Bleiglanz eintauchte, hatte sich nach 7 Jahren eine beträchtliche Menge Chlorblei in Würfeln abgeschieden; auf einem in dieselbe Flüssigkeit gebrachten Stück zweifach-basisch-kohlens. Kupferoxyd (Malachit) schieden sich ebenfalls solche Krystalle von Chlorblei aus. — In einer vor Luftzutritt nicht ganz geschützten gesättigten Lösung von kohlens. Natron und kohlens. Kupferoxyd, in welche eine mit Platindraht umwundene Bleiplatte eintauchte, oxydirte sich im Verlauf von 7 Jahren das Blei allmälig und das gelöste Bleioxyd wirkte auf das kohlens. Kupferoxyd ein, wobei sich Kupferoxydhydrat und kohlens. Bleioxyd (letzteres anscheinend in Formen des natürlichen Weifsbleierzes) ausschieden. — Auf Gypsplatten, die in schwache (2° Baumé) Lösung von zweifach-kohlens. Natron

Krystallisation und Krystallbildung.

Krystallisation und Krystallbildung.

eintauchten, setzten sich bald kleine rhomboëdrische Krystalle von Kalkspath ab (vgl. S. 9).

Becquerel bespricht weiter (1) zunächst nochmals den Einflufs electrischer Ströme auf die Bildung chemischer Verbindungen. Ist eine dünne Eisenscheibe, auf welcher eine Spirale von Kupfer- oder Platindraht liegt, bei nicht ganz abgehaltener Luft mit Chlornatriumlösung eben überdeckt, so scheidet sich an der Spirale bald kohlens. Natron in rhombischen Prismen aus; in ähnlicher Weise können die kohlens. Salze von Kali und mehreren Erden erhalten werden. — Wirkt, unter Mitwirkung von kohlens. Gas, eine Lösung von phosphors. Ammoniak auf Kalkstein ein, so bilden sich auf dem letzteren gerade-rhombische, an den Enden durch 2 Flächen begrenzte Krystalle $2CaO, PO_5, 4HO$. Eine Lösung von salpeters. Bleioxyd oder Chlorblei giebt bei monatelangem Einwirken auf Kalkstein krystallisirtes kohlens. Bleioxyd. Wirkt eine Lösung von salpeters. Kupferoxyd (von 12 bis 15° Baumé) auf Kalkstein ein, so entwickelt sich Kohlensäure, salpeters. Kalk löst sich, und basisch-salpeters. Kupferoxyd setzt sich in den Poren des Kalksteins in hellgrünen Krystallnadeln ab; letzteres wird bei nachherigem Eintauchen des Kalksteins in eine Lösung von zweifach-kohlens. Natron (von 5 bis 6° Baumé) im Lauf einiger Tage zu grünem basisch-kohlens. Kupferoxyd (Malachit), bei längerem Eintauchen zu einem himmelblauen Doppelsalz von kohlens. Kupferoxyd und kohlens. Natron; beim Eintauchen in verdünnte Lösung von kohlens. Kali wird das basisch-salpeters. Kupferoxyd zu, dem Kalkstein fest anhängenden und sich an der Luft nicht verändernden, feinen blauen Krystallen von Kupferoxydhydrat CuO, HO. — Bei mehrmonatlicher Einwirkung einer gesättigten Lösung von schwefels. Kupferoxyd auf porösen Kalkstein scheiden sich auf letzterem neben schwefels. Kalk auch

(1) Compt. rend. XXXIV, 573; Instit. 1852, 121; J. pr. Chem. LVI, 471; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 201; Pharm. Centr. 1852, 391.

kleine hellgrüne, dem Brochantit ähnliche, krystallinische Warzen von vierfach-basisch-schwefels. Kupferoxyd aus, welche durch eine Lösung von zweifach-kohlens. Natron zu zweifach-basisch-kohlens. Kupferoxyd (Malachit) werden. — Während bei der Einwirkung einer schwachen Lösung von zweifach-kohlens. Natron auf Gyps sich Kalkspath bildet (S. 7 f.), scheidet sich bei Anwendung stärkerer Lösung von zweifach-kohlens. Natron (von 5 bis 6° Baumé) der kohlens. Kalk in der Form des Arragonits ab. — Bei mehrmonatlicher Einwirkung von Kalilösung von 10° Baumé auf Gyps in einem unvollständig verschlossenen Glase schied sich kohlens. Kalk mit krystallinischer Textur ab.

Krystallisation und Krystallbildung.

Manrofs (1) hat unter Wöhler's Leitung Versuche über die künstliche Erzeugung krystallinischer Mineralien angestellt. *Schwefels. Baryt* erhielt er durch Zusammenschmelzen von 12 Grm. einfach-schwefels. Kali mit 52 Grm. wasserfreiem Chlorbaryum in einem gut verschlossenen Tiegel; bei Behandlung der erkalteten Masse mit Wasser blieb ein krystallinischer Sand zurück, dessen einzelne Theile schon dem blofsen Auge als Schwerspath kenntlich waren; das spec. Gew. (4,179), die Krystallform und Zusammensetzung stimmten mit denen des natürlich vorkommenden Schwerspaths überein. — In gleicher Weise wurde durch Zusammenschmelzen von schwefels. Kali mit überschüssigem Chlorstrontium *schwefels. Strontian* krystallisirt erhalten, theilweise in kreuzförmig verwachsenen Krystallen, von derselben Form und spec. Gew. (3,927), wie der natürliche Cölestin. — Das Zusammenschmelzen von schwefels. Kali mit überschüssigem Chlorcalcium gab ebenso *wasserfreien schwefels. Kalk* in Krystallen mit dem spec. Gew. (2,969) und der Spaltbarkeit des natürlich vorkommenden Anhydrits. Dasselbe Mineral wurde bei einem erfolglosen Versuch,

(1) Aus seiner Dissertation: Experiments on the artificial production of crystallized Minerals, Göttingen 1852, in Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 348; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 55; Pharm. Centr. 1852, 726.

Krystallisation und Krystallbildung.

Boracit durch Zusammenschmelzen von bors. Natron, Chlorcalcium und schwefels. Magnesia darzustellen, erhalten. — Zur Nachbildung des *Apatits* wurde vom Krystallwasser befreites phosphors. Natron mit einem Ueberschufs einer Mischung von Chorcalcium und Flufsspath geschmolzen; die erhaltene Masse war voll von durchsichtigen dünnen langen Krystallen, die in Essigsäure unlöslich waren, aber von dem überschüssigen Flufsspath nicht getrennt werden konnten; die Krystalle waren hexagonale Prismen mit Pyramiden, deren in einem Endeck sich gegenüberstehende Flächen unter 68°15′ zu einander geneigt waren. Dünne sechsseitige Nadeln bildeten sich auch, als Flufsspath allein mit phosphors. Natron zusammengeschmolzen wurde. Zusammenschmelzen von phosphors. Natron mit der 5fachen Menge Chorcalcium gab eine Masse, welche nach dem Uebergiefsen mit Wasser ein krystallinisches Pulver hinterliefs, das hauptsächlich aus hexagonalen Prismen bestand; die Krystalle waren hexagonale Prismen, theils mit der Endfläche, theils mit einer Pyramide begrenzt, deren Flächen zu denen des Prismas unter 129°7′ geneigt waren; das spec. Gew. war 3,054; die Zusammensetzung entsprach der Formel $3(3\,CaO, PO_5) + 2\,CaCl$. — Zur Darstellung von *Pyromorphit* wurde dreibasisch-phosphors. Natron mit der 7fachen Menge Chlorblei in verschlossenem Tiegel zusammengeschmolzen, die Masse im Ofen langsam erkalten gelassen und etwas über dem Schmelzpunkt des Chlorbleis das noch Flüssige vom Erstarrten abgegossen. Das Innere war drusenartig mit langen, lichtgelben, durchsichtigen, glänzenden hexagonalen Prismen ausgekleidet, die von hexagonalen Pyramiden begrenzt waren; die Pyramidenflächen waren zu den Prismenflächen unter 130°23′ geneigt; die Endfläche zeigte sich nicht; das spec. Gew. war 7,008; vor dem Löthrohr geschmolzene Krystalle nahmen beim Erstarren polyëdrische Form an. Von Chlorblei, welches manchmal in den Krystallen einen Kern bildete, befreite Krystalle ergaben sehr nahe die Zusammensetzung $3(3\,PbO, PO_5) + PbCl$. — Fein pulverisirter

Wolfram mit hinreichend viel Chlornatrium geschmolzen, bei solcher Hitze, dafs der gröfste Theil des Chlornatriums verdampfte, wurde wieder krystallinisch; er bildete am Boden des Tiegels eine dunkle Schichte von körnigen und blätterigen Krystallen, in der Zusammensetzung nahezu entsprechend der Formel $\left.\begin{matrix}FeO\\MnO\end{matrix}\right\}WO_3$. — *Wolframs. Kalk* (Scheelit, Tungstein) wurde gleichfalls krystallisirt erhalten (1), in manchmal zu Nadeln aneinander gereihten quadratischen Pyramiden. — *Wolframs. Bleioxyd* (Scheelbleierz) wurde erhalten durch Schmelzen von wolframs. Natron mit der 4,7fachen Menge Chlorblei in verschlossenem Tiegel; die erkaltete dunkelgrüne Masse zeigte in zahlreichen Höhlungen durchsichtige, farblose, glänzende Krystalle, und der Rückstand nach dem Auskochen der Masse mit Wasser bestand gänzlich aus solchen, öfters grün gefärbten Krystallen; dieselben waren quadratische Pyramiden von 99°46′ Polkantenwinkel, dem spec. Gew. 8,232 bis 8,238; die Zusammensetzung war nahezu PbO, WO_3. — *Molybdäns. Bleioxyd* (Gelbbleierz, Bleigelb) liefs sich leicht erhalten durch Zusammenschmelzen von 4 Grm. neutralem molybdäns. Natron mit 24 Grm. Chlorblei in verschlossenem Tiegel; die erkaltete Masse zeigte viele, bis 2 Millimeter grofse, hellgelbe, fast durchsichtige Krystalle, quadratische Pyramiden (von 99°43′ Polkantenwinkel) mit der Endfläche, von 6,811 spec. Gew. und der Zusammensetzung PbO, MoO_3. — *Chroms. Bleioxyd* (Rothbleierz) bildete sich beim Schmelzen von einfachchroms. Kali und Chlorblei bei starker Hitze; es bedeckte

Krystallisation und Krystallbildung.

(1) Die Krystallisation des wolframs. Kalks beschrieb Manrofs schon früher (Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 243; Instit. 1852, 188). Bei dem Schmelzen von wasserfreiem wolframs. Natron mit überschüssigem Chlorcalcium bei mäfsiger Glühhitze und Auslaugen der erkalteten Masse mit Wasser bleibt wolframs. Kalk als schweres krystallinisches schimmerndes Pulver zurück, das bei geringer Vergröfserung betrachtet quadratische Pyramiden (Grundkantenwinkel 130° 20½′) und Combinationen derselben zeigt; das spec. Gew. wurde = 6,076, der Kalkgehalt entsprechend der Formel CaO, WO_3 gefunden.

Krystallisation und Krystallbildung.

den Boden des Tiegels als Gruppe glänzender, tiefrubinrother prismatischer Krystalle (nahezu regulär-hexagonaler Prismen). Als der das chroms. Kali und Chlorblei enthaltende Tiegel in einen vorher stark erhitzten, bis zum schwachen Rothglühen erkalteten Ofen gebracht wurde und darin langsam erkaltete, zeigte sich die Masse unten grün und oben roth gefärbt, und mit durchsichtigen Krystallen erfüllt, welche die Farbe des natürlichen Rothbleierzes besafsen und, vom anhängenden Chlorblei durch Kochen mit Wasser befreit, 6,118 spec. Gew. und die Zusammensetzung PbO,CrO_3 hatten. — *Schwefels. Bleioxyd* (Bleivitriol, Vitriolbleierz) schied sich nach dem Schmelzen von schwefels. Kali und Chlorblei bei dem Auskochen mit Wasser als weifses, schweres, bei geringer Vergröfserung tafelförmige Krystalle von der Form des natürlich vorkommenden Minerals zeigendes Pulver aus. Als in einem Becherglas Lösungen von schwefels. Kali und Wasser über einander geschichtet und einige Grm. Chlorblei an einen Platindraht geschmolzen in das Wasser getaucht wurden, schied sich nach längerem Stehen hauptsächlich an dem Chlorblei schwefels. Bleioxyd in tafelförmigen Krystallen von 1 bis 2 Millim. Länge und der Form des Bleivitriols aus.

Hausmann (1) hat neue Beiträge zur metallurgischen Krystallkunde (2) mitgetheilt. Sie betreffen die Bildung von *Kupferkies* (in quadratischen Pyramiden) bei der Röstung von Kupfererz auf der Ockerhütte bei Goslar; von *Magneteisen* (in Octaëdern) bei dem Rösten von Bleistein daselbst; von *Eisenchrysolith* auf der Schlacke vom Kupfererz-Schmelzen daselbst; von *Antimonnickel* (in hexagonalen Nadeln) in einer porösen antimonhaltigen bleiischen Masse, die sich auf dem Stichheerde eines Clausthaler Schliechofens ausgesondert hatte.

(1) Nachrichten der Gesellsch. d. Wissensch. zu Göttingen, 1852, Nr. 12, S. 177; Pharm. Centr. 1852, 798; Instit. 1853, 17. — (2) Ueber frühere Mittheilungen desselben vgl. Jahresber. f. 1850, 26; f. 1851, 752. 767.

Gümbel (1) hat Betrachtungen über die verschiedenen am Würfel (für welchen er rhomboëdrische Stellung in vielen Fällen für die richtigere hält) möglichen Schnitte und die so construirbaren Formen veröffentlicht, und Beobachtungen über das Auftreten dieser Formen bei Krystallisationen unter dem Mikroscop; er hofft, für die Betrachtung der Formen, die verschiedenen Systemen angehören, auf diese Art einen gemeinsamen Ausgangspunkt zu gewinnen. Krystallographie.

Dana (2) hat eine Abkürzung der Naumann'schen Bezeichnungsweise von Krystallflächen vorgeschlagen. In Naumann's krystallographischen Formeln läfst er das Zeichen P weg (Dana braucht diesen Buchstaben, um die Endfläche 0P zu bezeichnen), und giebt die Abänderungscoëfficienten zweier Axen, bezogen auf den Coëfficient der dritten Axe als Einheit (die in seinen Formeln nicht geschrieben wird). Folgende Beispiele verdeutlichen Dana's Vorschläge (D.) (das Zeichen ∞ ersetzt Dana durch o), verglichen mit Naumann's Schreibart (N.) :

Regulär		Quadratisch		Rhombisch		Monoklinom.		Triklinom.		Hexagonal	
N.	D.	N.	D.	N.	D.	N.	D.	N.	D.	N.	D.
O	1	P	1	P	1	—P	—1	'P	m	P	1
∞O∞	P	2P	2	∞P	o	∞P	o	P'	m'	2P	2
2O2	22	∞P	o	∞P̆∞	oŏ	$\frac{1}{2}$P∞	$\frac{1}{2}$o	,P	—m	4P2	42
3O$\frac{3}{2}$	3$\frac{3}{2}$	∞P∞	oo	2P̆∞	2ŏ	P∞	1o	P,	—m'	R	1
u. s. w.		P∞	1o	P̆∞	1ŏ	∞P∞	oo	∞P,'	o'	R^3	1^3
		4P4	44	2P̆2	22̆	(∞P∞)	oo'	∞,'P	o	—2R	—2

Gaudin (3) hat seine Untersuchungen über die geheimsten Ursachen der Krystallformen fortgesetzt. Diese Fortsetzung läfst uns, wie im vorigen Jahre (4), an die früher (5) gegebenen Proben seiner Speculationen erinnern, und wir können darauf nicht ausführlicher eingehen. — Kühn (6) hat auf Scheerer's Beantwortung der Kritik Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

(1) Die fünf Würfelschnitte. Landau 1852. — (2) Sill. Am. J. [2] XIII, 399. — (3) Compt. rend. XXXIV, 168; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 251. — (4) Jahresber. f. 1851, 21. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 29. — (6) Arch. Pharm. [2] LXIX, 29.

Beziehungen zwischen Zusammensetzung und Krystallform.

des ersteren über die Lehre vom polymeren Isomorphismus (1) entgegnet.

An Pasteur's (2) Ideen sich anlehnend, wonach für die beiden Modificationen dimorpher Substanzen Grundformen von nahezu denselben Axenverhältnissen anzunehmen wären, hat Ladrey (3) zu zeigen gesucht, dafs man für den Brookit und den Anatas Grundformen von nahezu denselben Axenverhältnissen annehmen und auch die Formen des Rutils annähernd aus der Grundform des Anatases ableiten könne; er betrachtet Pasteur's Idee auch als für die trimorphe Titansäure anwendbar.

Beziehungen zwischen spec. Gew. und Löslichkeit.

Kremers (4) hat Untersuchungen über die Beziehungen zwischen der Löslichkeit und dem specifischen Gewichte chemischer Verbindungen angestellt. Er glaubt zu finden, dafs bei Salzen mit demselben salzbildenden Element oder derselben Säure, namentlich bei den schwefels., salpeters. und chroms. Salzen, und wenn man die Salze der leichten Metalle nur unter sich, und eben so die Salze der schweren Metalle unter sich vergleicht, das specifisch schwerere Salz auch das schwerer lösliche sei. Noch allgemeiner, namentlich auch für die kohlens. Salze, und die meisten Chlor-, Brom- und Jodmetalle, zeige sich, dafs das specifisch schwerere Salz mehr Wasser zur Lösung brauche, wenn man die zur Lösung nöthige Menge Wasser nicht auf gleiche, sondern auf äquivalente Gewichtsmengen der Salze beziehe. Dieselbe Regelmäfsigkeit zeige sich im Allgemeinen, wenn man die verschiedenen Salze, welche ein und dasselbe Metall bilden kann, nach spec. Gew. und Löslichkeit unter einander vergleiche. Der Umstand, dafs sich viele Salze gewifs nicht im wasserfreien Zustand (für welchen doch das zur Betrachtung zu Grund gelegte spec. Gew. gilt, und auf welchen die Löslichkeitsangabe bezogen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 19. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 35. — (3) Compt. rend. XXXIV, 56; Instit. 1852, 9. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 37. 246.

ist), sondern in bestimmter chemischer Verbindung mit Wasser in Wasser lösen, ist hier nicht berücksichtigt. — Kremers hält sich für berechtigt, aus der von ihm aufgestellten Regelmäſsigkeit den Schluſs zu ziehen, ein bei solchen Temperaturen, wo die Löslichkeit gröſser ist, krystallisirtes Salz müsse ein geringeres spec. Gew. haben, als dasselbe bei Temperaturen geringerer Löslichkeit krystallisirte Salz, und führt als Beweis die Resultate einiger eignen Versuche an, wonach salpeters. Baryt, bei 14° krystallisirt, das spec. Gew. 3,240 bis 3,242, bei 100° krystallisirt das spec. Gew. 3,228 bis 3,222 (stets auf Wasser von 17°,5 bezogen) ergab; ferner schwefels. Natron, bei 60 bis 70° auskrystallisirt, das spec. Gew. 2,654 bis 2,658, bei 100° (wo es weniger löslich ist) krystallisirt das spec. Gew. 2,674 bis 2,684. — Als eine weitere Folge jener Regelmäſsigkeit betrachtet Kremers, daſs bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft die Summe der spec. Gewichte der beiden ursprünglich angewendeten Salze im Allgemeinen kleiner sei, als die Summe der spec. Gewichte der beiden durch die Zersetzung resultirenden Salze; ebenso sei im Allgemeinen die Summe der specifischen Volume der beiden ersteren Salze gröſser, als die der beiden letzteren, und auch nach dieser Betrachtungsweise Verdichtung der Materie bei den Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft das im Allgemeinen Stattfindende. *Mittelst* eines besondern, zur Nachweisung der bei Mischung von Salzlösungen eintretenden Volumveränderungen bestimmten Apparats (1) fand Kremers, daſs in der That

Beziehungen zwischen spec. Gew. und Löslichkeit.

(1) Eine Glaskugel communicirt durch eine enge Oeffnung mit einer andern, auf welche letztere eine Haarröhre aufgesetzt werden kann. Die beiden Glaskugeln lassen sich mit den Lösungen verschiedener Salze füllen, ohne daſs sich diese, wenn gerade an der engen Oeffnung eine Luftblase bleibt, vermischen. Beim Neigen des Apparats tritt Vermischung ein, und die Bewegung eines in der Haarröhre befindlichen Quecksilbertropfens zeigt die stattfindende Volumveränderung an.

Beziehungen zwischen spec. Gew. und Löslichkeit.

bei der Zersetzung zweier Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft stets dann eine Volumverminderung eintrat, wenn kein unlösliches Salz herauskrystallisirte, und ferner dann, wenn das sich ausscheidende Salz wasserhaltig war; bei Ausscheidung eines wasserfreien Salzes zeigte sich stets Volumvermehrung, welche jedoch Kremers keineswegs als eine Expansion der Materie bei Umsetzung der Salze betrachtet. Wenn bei höheren Temperaturen, auf feurigflüssigem Wege, ein entgegengesetztes Verwandtschaftsresultat sich zeige, als bei niedrigerer Temperatur, auf nassem Wege, so zeige sich im ersteren Falle auch hinsichtlich der Veränderung in der Raumerfüllung das Entgegengesetzte, nämlich Volumvergröfserung; so zeige ein Gemenge von kohlens. Natron und schwefels. Baryt ein etwas gröfseres spec. Gew., als die beim Schmelzen desselben entstehende, gleichfalls wieder gepulverte Masse. — Kremers glaubt ferner, dafs bei der chemischen Vereinigung zweier Körper ein jeder seine besondere Verdichtung erleide, und zwar im umgekehrten Verhältnifs seiner eigenen Masse und im geraden der des gegenwirkenden Körpers; bei den schweren Metallen sei allerdings diese Verdichtung wenig erheblich, so dafs man bei ihren Verbindungen auf das spec. Volum des mit ihnen verbundenen Elements oder Atomencomplexes durch Subtraction des ursprünglichen spec. Volums des Metalls von dem spec. Volum der Verbindung schliefsen könne. Bei Ausführung dieser Berechnungen glaubt er zu finden, dafs im Allgemeinen bei Salzen mit derselben Säure oder demselben Salzbilder einer kleineren Zahl für das spec. Volum des mit den Metallen verbundenen Körpers eine geringere Löslichkeit des Salzes entspreche.

Wärmelehre. Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Favre und Silbermann (1) haben begonnen, in umfassenden Publikationen ausführliche Kenntnifs ihrer mehr als zehnjährigen Arbeiten (2) über die mit molecularen Umänderungen verbundene Wärmeentwicklung zu geben. Die detaillirte Beschreibung ihrer zahlreichen und sehr vollkommen construirten Apparate können wir hier nicht wiedergeben, da nur Zeichnungen dieselbe hinreichend verständlich machen würden. Von den Resultaten der Untersuchung sind in diesen Berichten (3) schon mehrere Reihen mitgetheilt worden. Wir wollen im Folgenden diese Mittheilungen ergänzen und diejenigen Werthe wiederholt aufnehmen, welche durch gewisse Correctionen bei der letzten Redaction Aenderungen erfahren haben.

Die Verbrennung der Körper, deren Verbindungswärme mit Sauerstoff bestimmt werden sollte, geschah in einem Gefäfse aus vergoldetem Messingblech, welches in ein aus versilbertem Kupferblech bestehendes Wassercalorimeter eintauchte. Das Sauerstoffgas strömte trocken in den Verbrennungsbehälter ein, und die resultirenden Gase mufsten vor ihrem Austritt aus dem Calorimeter ein schraubenförmig gewundenes Rohr von dünnem Kupferblech durchströmen, so dafs sie sich vollständig auf die Temperatur des Calorimeterwassers abkühlten. Dieses Wasser, etwa 2 Liter an Volum, wurde durch eine besondere Vorrichtung in steter Bewegung und somit in der ganzen Masse auf gleichmäfsiger Temperatur erhalten. Das Calorimeter war noch von zwei ähnlichen weiteren Gefäfsen umgeben; der äufsere der hierdurch gebildeten Zwischenräume war mit Wasser, der innere, dem Calorimeter zunächst liegende mit Schwanenfell ausgefüllt, so dafs die

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 357; XXXVI, 5. — (2) Compt. rend. XVIII, 695; XX, 1565 u. 1734; XXI, 944; XXII, 483. 823. 1140; XXIII, 199. 411; XXIV, 1081; XXVI, 595; XXVII, 56. 111. 158. 362; XXVIII, 627; XXIX, 449. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 52. 55; f. 1849, 23. 27.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Ableitung nach Aufsen auf ein sehr geringes und völlig constantes Mafs, nämlich 0°,002 für 1° Temperaturunterschied des Calorimeterwassers und des äufseren Wassers, zurückgeführt war.

Die starren Körper wurden durch Einführung kleiner Stückchen brennender Kohle angezündet, die flüssigen Substanzen wurden in kleinen Lampen mit brennendem Asbestdochte, die Gase mit bereits brennendem Strahle in die Verbrennungskammer eingeführt. Die Kohle war über einem siebförmigen Boden aufgeschichtet, durch dessen Oeffnungen der Sauerstoff vielfältigen Zutritt hatte. Bei manchen schwer verbrennlichen Substanzen, wie z. B. bei Zuckerkohle, war es erforderlich, den Fortgang der Verbrennung durch zugesetzte Holzkohle zu sichern, deren Verbrennungswärme alsdann am Gesammtresultate in Abzug gebracht werden mufste.

Die Temperaturerhöhungen des Calorimeterwassers wurden in bestimmten, an einem Breguet'schen Chronometer bemessenen Zeitintervallen mittelst eines Kathetometers abgelesen, welches noch $1/20$ eines Millimeters angab, während ein Grad am Thermometer des Calorimeters eine Länge von 8 Millimetern einnahm.

Das Gewicht der verbrannten Substanz wurde, wo immer möglich, nicht durch unmittelbares Wägen der Substanz vor und nach der Verbrennung, sondern durch Wägen der Verbrennungsproducte bestimmt.

Wir gehen nun zur Anführung der Resultate über; die Einheiten sind der Gramm und die Wärmemenge, welche die Temperatur von 1 Grm. Wasser von 0° auf 1° erhöht:

1 Gramm Wasserstoff mit Sauerstoff verbunden entwickelt 34462 Einheiten
" " " " Chlor " " 23783 "

Da bei der Verbrennung der Kohle im Calorimeter niemals reine Kohlensäure, sondern diese immer mit Kohlenoxyd gemischt erhalten wurde, so war es nöthig, zuerst die Verbrennungswärme dieses Gases zu kennen, um die bei der Kohle gemachten Beobachtungen danach zu corri-

giren. Nach dem Vorgang von Dulong verbrannten Favre und Silbermann das Kohlenoxyd mit Wasserstoffgas gemengt; sie machten die Analyse eines während des Actes der Verbrennung abgeleiteten Menge des Gasgemisches, und brachten die Verbrennungswärme des beigemengten Wasserstoffs in Abzug : Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

1 Gramm	Kohlenoxyd	mit Sauerstoff	verbunden	entwickelt	2403	Einheiten
1 Gramm	Holzkohle	"	"	"	"	8080	"
1 Gramm	Zuckerkohle	"	"	"	"	8040	"

Es gewährt einiges Interesse, die Verbrennungswärme verschiedener Kohlenarten mit ihren (von Regnault bestimmten) specifischen Wärmen zusammengestellt zu sehen :

	Verbrennungswärme für 1 Gramm	Specifische Wärme
Holzkohle	8080,0	0,24150
Kohle aus Gasretorten . .	8047,3	0,20360
Natürlicher Graphit . .	7796,6	0,20187
Graphit aus Hohöfen . .	7762,3	0,19702
Diamant	7770,0	0,14687

Mit der specifischen Wärme der Kohlenart steigt auch ihre Verbrennungswärme.

Die Verbrennung der Kohlenwasserstoffe ergab für 1 Grm. Sumpfgas 13063 Einheiten, für die Verbindungen $n(C_2H_2)$ folgende Werthe :

Oelbildendes Gas	$C_4 H_4$	11858	Verbindung	$C_{22} H_{22}$	11262
Amylen	$C_{10} H_{10}$	11491	Ceten	$C_{32} H_{32}$	11078
Paramylen	$C_{20} H_{20}$	11303	Metamylen	$C_{40} H_{40}$	10928

Man sieht, dafs die Verbrennungswärme abnimmt, je öfter der Atomencomplex C_2H_2 in die Verbindung eingeht. Favre und Silbermann haben eine Curve construirt, welche diese Abnahme versinnlicht; und aus der Vergleichung des Amylens mit dem Metamylen leiten sie ab, dafs für jedes eintretende C_2H_2 die Abnahme der Verbrennungswärme 37,5 Einheiten beträgt. Hiernach ergiebt sich folgende Tabelle :

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Verbindung.	Verbrennungswärme.	Verbindung.	Verbrennungswärme.
20 $(C_2 H_2)$	10928,5	10 $(C_2 H_2)$	11303,5
19 " "	10966,0	9 " "	11340,0
18 " "	11003,5	8 " "	11378,5
17 " "	11041,0	7 " "	11415,0
16 " "	11078,5	6 " "	11453,5
15 " "	11116,0	5 " "	11491,0
14 " "	11153,5	4 " "	11528,5
13 " "	11191,0	3 " "	11565,0
12 " "	11228,5	2 " "	11603,5
11 " "	11266,0	1 " "	11640,0

Dafs die für das ölbildende Gas hiernach berechnete Verbrennungswärme geringer ist, als die durch Beobachtung gefundene, erklärt sich daraus, dafs man bei der Berechnung von tropfbar-flüssigen Körpern ausgegangen ist, also noch die ganze zur Vergasung erforderliche Wärme zuzurechnen wäre.

Für den gewöhnlichen Aether ergab sich die Verbrennungswärme zu 9027,6 Einheiten, für den Amyläther gleich 10188 Einheiten. Aus der Reihe der Alkohole haben Favre und Silbermann den Methylalkohol (5307,1), den Aethylalkohol (7183,6), den Amylalkohol (8958,6) und den Aethalalkohol (10629,2) verbrannt, und daraus für die Reihe der Alkohole $n(C_2 H_2) + 2 HO$ überhaupt folgende Tabelle abgeleitet:

Verbindung.	Verbrennungswärme.	Verbindung	Verbrennungswärme.
20 $(C_2 H_2) + 2 HO$	11000,0	10 $(C_2 H_2) + 2 HO$	10000,0
19 " "	10910,0	9 " "	9850,0
18 " "	10816,0	8 " "	9680,0
17 " "	10723,0	7 " "	9480,0
16 " "	10629,0	6 " "	9240,0
15 " "	10535,0	5 " "	8958,6
14 " "	10440,0	4 " "	8560,0
13 " "	10345,0	3 " "	8020,0
12 " "	10245,0	2 " "	7184,0
11 " "	10130,0	1 " "	5301,5

Ein Grm. Aceton gab bei der Verbrennung 7303 Einheiten.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Aus der Reihe der fetten Säuren wurden Ameisensäure (2091), Essigsäure (3505,2), Buttersäure (5647,0), Valeriansäure (6439,0), Aethalsäure (9316,5), Stearinsäure (9716,5) verbrannt, und die Curve, welche das Gesetzmäfsige in dem Anwachsen dieser Zahlen versinnlicht, schliefst sich an die Zahlen der folgenden Tabelle an :

20	$(C_2H_2) + O_4$	9940	10	$(C_2H_2) + O_4$	8320
19	„ „	9820	9	„ „	8060
18	„ „	9700	8	„ „	7780
17	„ „	9560	7	„ „	7430
16	„ „	9420	6	„ „	7000
15	„ „	9270	5	„ „	6439
14	„ „	9130	4	„ „	5623
13	„ „	8950	3	„ „	4670
12	„ „	8750	2	„ „	3505
11	„ „	8580	1	„ „	1915

Mit diesen Verbindungen sind die zusammengesetzten Aetherarten isomer, deren Favre und Silbermann gleichfalls eine gröfsere Zahl der Verbrennung unterworfen. Die Resultate waren folgende :

Ameisenholzäther	2 $(C_2H_2) + O_4$	4197,4 Einheiten
Essigholzäther	3 $(C_2H^2) + O_4$	5342,0 „
Ameisenäther	3 $(C_2H_2) + O_4$	5278,8 „
Essigäther	4 $(C_2H_2) + O_4$	6292,7 „
Butterholzäther	5 $(C_2H_2) + O_4$	6798,5 „
Butteräther	6 $(C_2H_2) + O_4$	7090,9 „
Valerianholzäther	6 $(C_2H_2) + O_4$	7375,6 „
Valerianäther	7 $(C_2H_2) + O_4$	7384,9 „
Essigamyläther	7 $(C_2H_2) + O_4$	7971,2 „
Valerianamyläther	10 $(C_2H_2) + O_4$	8543,6 „
Aethals. Ceten	32 $(C_2H_2) + O_4$	10342,2 „

Es lassen sich aus den beiden vorhergehenden Reihen vielfache Zusammenstellungen isomerer Körper machen, welche beweisen, dafs mit gleicher Zusammensetzung keineswegs auch gleiche Verbrennungswärme verbunden ist. Dasselbe beweisen auch die folgenden Werthe :

		Verbrennungswärme
Tereben . . .	$C_{20}H_{16}$	10662 Einheiten
Terpentinöl . . .	$C_{20}H_{16}$	10852 „
Citronenöl . . .	$C_{10}H_8$	10959 „

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Phenylhydrat zeigte die Verbrennungswärme von 7842,3 Einheiten.

Besondere Sorgfalt verwendeten Favre und Silbermann auf die Messung der Verbrennungswärme des Schwefels in verschiedenen molecularen Zuständen. Es ergab sich:

Schwefel 7 Jahre vor dem Versuche geschmolzen . . .	2216,8
„ 3 Monate vor dem Versuche bis zum Weichwerden erhitzt	2213,8
„ aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt	2225,8
„ aus Mehrfach-Schwefelwasserstoff krystallisirt . .	2229,5
Natürlicher Schwefel aus Sicilien in schönen Krystallen . .	2220,9
Mittel	2220,5
Geschmolzener Schwefel, mehrere Stunden nach der Krystallisation verbrannt	2260,3
Natürlicher undurchsichtiger Schwefel	2249,0
Eben solcher	2274,6
Eben solcher mit röthlichen Krystallen gemengt	2337,1

Der Unterschied von 40 Einheiten zwischen der Verbrennungswärme des vor längerer Zeit krystallisirten und des kurz vorher geschmolzenen Schwefels liegt aufserhalb der möglichen Fehlergrenze und mufs daher in der molecularen Beschaffenheit der beiden Schwefelarten begründet sein.

Für Schwefelkohlenstoff fanden die genannten Beobachter die Verbrennungswärme von 3400,5 Einheiten, während man 3146,3 Einheiten erhält, wenn man die Verbrennungswärme aus den Bestandtheilen so berechnet, wie sie dieselbe in unverbundenem Zustande geben würden. Offenbar mufs die Wärme, welche nöthig ist, die Elemente in den Zustand zu versetzen, dafs sie sich verbinden können, die bei dieser Verbindung frei werdende Wärme übersteigen.

In einer zweiten Abtheilung ihrer Abhandlung theilen Favre und Silbermann zunächst ihre Versuche über Verbrennung der Kohle in Stickoxydulgas mit. Sie finden für 1 Grm. Kohle die Verbrennungswärme 11158, also bedeutend gröfser als in reinem Sauerstoffgase. Es mufs demnach bei der Trennung des Sauerstoffs vom Stickstoff nicht Wärme gebunden, sondern frei werden, und zwar

ergiebt sich aus der Vergleichung der Verbrennungswärme der Kohle im Sauerstoffgas und im Stickoxydulgas, dafs bei Abscheidung von 1 Grm. des ersteren Gases aus letzterem 1154 Wärmeeinheiten frei werden müssen. Die genannten Forscher suchten den nämlichen Werth auch dadurch zu bestimmen, dafs sie das Stickoxydulgas im Calorimeter unter dem Einflufs der Hitze verbrennender Kohle in Sauerstoff und Stickgas zerlegten und die Verbrennungswärme der Kohle an dem beobachteten Gesammteffect in Abzug brachten. Sie fanden für die Abscheidung von 1 Grm. Sauerstoffgas 1090,5 Einheiten.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Wir gehen nicht auf die Betrachtungen ein, welche die Verfasser an diese Thatsache knüpfen, und übergehen ebenso die Mittheilungen über die Einwirkung der Wärme auf verschiedene Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs und das salpeters. Ammoniak, da dieselben in physikalischer Beziehung keine definitiven Resultate enthalten.

Versuche über die Wärmewirkung, welche bei Lostrennung des Sauerstoffs aus Wasserstoffhyperoxyd durch eingeführtes Platin eintritt, angestellt in einem besonderen (später näher zu beschreibenden) Quecksilbercalorimeter, gaben für die Entbindung von 1 Grm. Sauerstoff eine Wärmeentwicklung von 1303 Einheiten im Mittel (1). Favre und Silbermann sind jedoch der Ansicht, dafs der gröfste der beobachteten Einzelwerthe von 1349 Einheiten der Wahrheit am Nächsten komme, und dafs derselbe wegen der in dem fortgeführten Wasserdampf latent gewordenen Wärme um 14, also auf 1363 Einheiten zu erhöhen sei. — Die Zerlegung von Silberoxyd unter dem Einflufs der Hitze gab nur schlecht übereinstimmende Werthe für die sie begleitende Wärmewirkung. Es würden danach im Mittel bei Zerlegung von 1 Grm. Silberoxyd 22,1 Einheiten absorbirt. Da hier ein Bestandtheil Gasform annimmt, so scheint die geringe Absorption von Wärme

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 52.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

anzuzeigen, dafs auch durch Lostrennung des Sauerstoffs vom Silber Wärme entbunden wird.

Bezüglich der Zersetzung des Kalkspaths und Arragonits, sowie der Wärmewirkung, welche die Umänderung des letzten Körpers in den ersteren begleitet, ist schon früher (1) Mittheilung gemacht worden. Favre und Silbermann haben sich durch Untersuchung im Polarisationsapparat überzeugt, dafs bei Erwärmung des Arragonits die beiden Pole des Lemmiscatensystems sich einander näher rücken. Allein noch ehe ihre wirkliche Vereinigung einen optisch einaxigen Krystall anzeigt, wird die Krystallmasse undurchsichtig.

Von der dritten Abtheilung der hier besprochenen Abhandlung ist bis jetzt nur der erste Abschnitt erschienen, welcher die Beschreibung eines Quecksilbercalorimeters, sowie eines Apparates zur Bestimmung der spec. Wärme der Gase und der Methoden, nach welchen diese Apparate gebraucht wurden, enthält. Was wir in dieser Beziehung mitzutheilen haben, wollen wir verschieben, bis die ausführliche Angabe der mit diesen Apparaten gewonnenen Resultate vorliegt.

Joule (2) theilt die Resultate einer Arbeit mit, welche er zur Beantwortung einer Preisfrage der franz. Academie im Jahre 1846 eingereicht hatte und deren Publication sich bis jetzt verzögerte. Insofern er an mehreren Beispielen die Aufgabe gelöst hat, die Verbindungswärme gewisser Elemente indirect aus der bei der Zersetzung der Verbindung verschluckten Wärme abzuleiten, und insofern er sich dabei der Electrolyse bediente, gebührt Joule die Priorität vor Woods (3), welcher ähnliche Bestimmungen im Laufe des Jahres 1851 vorgenommen hat.

Die Methode Joule's setzte eine genaue Bekanntschaft mit den Gesetzen der Wärmeentwicklung durch den

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 52. — (2) Phil. Mag. [4] III, 481; im Ausz. Arch. phys. nat. XXI, 52; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 132. — (3) Jahresber. f. 1851, 23.

galvanischen Strom voraus. Obgleich diese Gesetze durch E. Becquerel (1) und Lenz (2) bereits festgestellt waren, unterzog Joule dieselben dennoch einer neuen Prüfung, indem er nacheinander einen um einen Glascylinder gewundenen Silberdraht und einen in einer schraubenförmig gewundenen Glasröhre enthaltenen Quecksilberfaden in mit Wasser gefüllte doppelwandige Blechgefäfse einsenkte und in die Kette einschaltete, und die Stromstärke mit der Tangentenboussole, die Temperaturerhöhung mittelst empfindlicher Thermometer bestimmte. Er fand, wie die genannten Physiker, dafs die Wärmeentwicklung in einem metallischen Stromleiter dem Widerstand und dem Quadrat der circulirenden Electricitätsmenge proportional ist. Das Gesetz erwies sich auch auf flüssige Leiter anwendbar, so dafs die in einer Volta'schen Kette entwickelte Wärme der electromotorischen Kraft derselben und der Menge der in jeder Zelle zersetzten chemischen Aequivalente proportional erscheint.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Aufserdem bezieht sich Joule noch auf zwei Sätze, bezüglich deren Begründung er auf eine frühere, uns nicht zu Gebote stehende Arbeit (3) verweist, und welche wir nach dem Ausdruck des Verfassers hier anführen : 1) Der Widerstand, welchen das Wasser der Electrolyse entgegensetzt, verursacht keine Wärmeentwicklung in der Zersetzungszelle. Da aber die ganze, einer bestimmten Electricitätsmenge entsprechende Wärmeentwicklung im Stromkreise im Verhältnifs der durch den electrolytischen Widerstand verminderten electromotorischen Kraft (?) abnimmt, so mufs man schliefsen, dafs diese Abnahme gerade der bei der Zersetzung absorbirten Wärmemenge gleich ist. 2) Die Polarisation verursacht eine Wärmeentwicklung an den Polplatten, welche gerade hinreicht, die Wärmeabnahme zu compensiren, welche von der durch die Polarisation

(1) Ann. ch. phys. [3] IX, 21. — (2) Pogg. Ann. LXI, 18. — (3) Mem. of the liter. and philos. Soc. of Manchester [2] VII, part 2.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

verminderten Stromkraft herrührt. Man kann daher die calorischen Effecte der Kette gerade so mit den chemischen Wirkungen derselben vergleichen, als wenn keine Polarisation vorhanden wäre.

Die Methode Joule's war die folgende: Ein Glasgefäfs wurde mit der Zersetzungsflüssigkeit gefüllt und, mit den geeigneten Polplatten versehen, eine abgemessene Zeit in den Stromkreis eingeschlossen, und die Menge der Zersetzung durch Wägen der Polplatten, oder Messen der Gase, sowie die entwickelte Wärme mittelst empfindlicher Thermometer bestimmt. Nach dem Ohm'schen Gesetze konnte dann der Silberdraht berechnet werden, welcher einen gleichen Widerstand, wie die Zersetzungszelle, gegeben haben würde; nach dem Lenz'schen Gesetze ergab sich die Wärmemenge, welche in diesem Drahte entwickelt worden sein würde. Diese letztere übertraf unter allen Umständen beträchtlich die in der Zersetzungszelle entwickelte Wärme. Der Unterschied aber entsprach der bei der Zersetzung gebundenen Wärme, und drückte also auch die Verbindungswärme der ausgeschiedenen Elemente aus, wenn überhaupt gleiche Wärmeeffecte in entgegengesetztem Sinne unter diesen Umständen angenommen werden dürfen.

Um die Verbrennungswärme des Kupfers auf diesem indirecten Wege zu bestimmen, wurde ein Glasgefäfs mit 3 Pfund einer Lösung gefüllt, welche 24 Theile Wasser auf 7 Theile krystallisirten Kupfervitriols und 1 Theil concentrirter Schwefelsäure enthielt. In diese Lösung tauchten eine Platin- und eine Kupferelectrode, welche mittelst Kupferdrähten mit Quecksilbernäpfen in Verbindung standen. Ein Thermometer, dessen willkürliche Abtheilungen $\frac{1}{23,4}$ Grad Celsius entsprachen, tauchte mitten in die Zersetzungsflüssigkeit. War die an der Tangentenboussole beobachtete Stromstärke von vier grofsen Daniell'schen Elementen für sich geschlossen $=$ A, nach Einschaltung der

Normalsilberspirale = B, und während der 10 Minuten, während welcher die Zersetzungszelle eingeschaltet war, im Mittel = C, so berechnet sich der Widerstand x der electrolytischen Zelle, denjenigen der Normalsilberspirale zur Einheit genommen, $x = \frac{(A-C)B}{(A-B)C}$, und $x . C^2$ drückt die Wärmewirkung eines Stromes C aus, welcher durch einen Silberdraht von dem Widerstande x geht. — Aufser der Messung der genannten Gröfsen nahm Joule noch die Bestimmung der Wärmecapacität der angewendeten Flüssigkeiten, sammt Gefäfs u. s. f. vor, indem er die oben erwähnte Quecksilberspirale in die Zersetzungszelle und nachher in eine abgewogene Menge Wasser tauchen, jedesmal einen Strom von gleicher Stärke und Dauer durchgehen liefs und dann die Erwärmung mafs. — Die in der Zersetzungszelle wirklich beobachtete Wärmeentwicklung berechnete sich nach den Versuchen auf 964 Einheiten, nach obiger Formel hätte eine Entwicklung von 1455,3 Einheiten stattfinden müssen. Der Unterschied von 491,3 Einheiten entsprach der Abscheidung von 0,5874 Grm. Kupfer, so dafs auf 1 Grm. Kupfer 836,4 Einheiten kommen. Zwei andere Versuche ergaben 856 und 796,5 Einheiten, das Mittel beträgt daher 829,6. Davon die aus mehreren directen Versuchen abgeleitete Verbindungswärme von Kupferoxyd mit Schwefelsäure, bezogen auf 1 Grm. Kupfer, abgezogen, bleibt 829,6 — 236 = 593,6 für die Verbrennungswärme von 1 Grm. Kupfer.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Um eine ähnliche Bestimmung für Zink zu machen, wurde eine Lösung von 3 Theilen krystallisirten Zinkvitriols auf 8 Theile Wasser, und Electroden von Platin und Zink angewendet. Im Mittel aus drei Versuchsreihen ergaben sich 1563 Einheiten für die Electrolyse von 1 Grm. Zink. Die dieser Gewichtsmenge entsprechende Verbindungswärme von Zinkoxyd mit Schwefelsäure beträgt 378 Einheiten, so dafs für die Verbrennungswärme von 1 Grm. Zink 1185 Einheiten bleiben.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Zur Bestimmung der Reductionswärme des Wasserstoffs füllte Joule die Zelle mit einer Mischung von 6 Theilen Wasser auf 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und wandte Platinpolplatten an. Die gewonnenen Gase wurden in einem pneumatischen Apparat mit Rücksicht auf Druck und Temperatur gemessen. Es ergab sich die der Electrolyse von 1 Grm. Wasserstoff entsprechende Wärmemenge in drei Versuchsreihen zu 34101, 34212 und 32358, im Mittel also zu 33557 Einheiten. An dieser Zahl bringt Joule noch 4 Einheiten für die Trennung des Wassers von der Säure in Abzug, und behält daher 33553 Einheiten für die Reductionswärme von 1 Grm. Wasserstoff.

Die folgende Tafel giebt eine Vergleichung der Resultate Joule's mit den von anderen Forschern für die Verbrennungswärme des Kupfers, Zinks und Wasserstoffs erhaltenen Werthen:

	Joule	Dulong	Andrews	Favre und Silbermann	Grassi	Woods
Kupfer . .	594	—	600	655	—	611
Zink . . .	1185	1297	1315	1277	—	1307
Wasserstoff .	33553	34587	33808	34462	34666	—

Joule's Resultate scheinen hiernach durchgängig etwas zu klein zu sein.

Mit Zugrundelegung des von ihm bestimmten mechanischen Aequivalentes der Wärme von 448 Metergrm. und mittelst der obigen Zahlen berechnet Joule die aus der Verbrennung von 1 Grm. Kupfer, Zink und Wasserstoff hervorgehende lebendige Kraft zu 266112, 530880 und 15031744 Metergrammen.

Th. Woods (1) hat eine Reihe von theoretischen Betrachtungen an die Resultate seiner im vorjährigen Berichte (2) mitgetheilten Untersuchung über Verbindungs- und Zer-

(1) Phil. Mag. [4] III, 43. 299; IV, 370; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 138; die erstere Abhandlung auch Arch. ph. nat. XIX, 143; Instit. 1853, 102. — (2) Jahresber. f. 1851, 23.

setzungswärme geknüpft. Er ist darin bemüht, zu zeigen, dafs die Ausdehnung Eines Körpers, welche ihm ein Mafs der Wärme ist, nothwendig die Contraction eines anderen zur Folge habe, und dafs man daraus befriedigend sowohl die gleichzeitig in der Natur vorkommenden Volumänderungen, als auch die Wärmeentwicklung bei Verdichtung oder chemischer Verbindung der Körper, welche immer andererseits von einer Wärmeabsorption begleitet sein müsse, erklären könne, ohne dafs es nöthig sei, anziehende oder abstofsende Kräfte der Molecüle zu Hülfe zu nehmen. Eine Abkühlung im leeren Raume, welche ohne die entgegengesetzte ausgleichende Wirkung einer Erwärmung erfolge, hält er überhaupt für eine rein hypothetische Sache. Diese Betrachtungen, welche von den zur Zeit gangbaren Vorstellungen über das Spiel der Molecularkräfte zum Theil weit abgehen, führen Woods zur Aufstellung von Gesetzen, welchen sich die bekannten Thatsachen nicht leicht vollständig fügen dürften. Unter Anderem schliefst Woods, 1) dafs bei der Ausdehnung von Flüssigkeiten in Dämpfe, oder von starren Körpern in Flüssigkeiten diese Ausdehnungen sich umgekehrt, wie die Atomgewichte oder wie vielfache derselben verhalten; 2) dafs die Ausdehnung einer Verbindung beim Uebergang aus einem Aggregatzustand in den andern nur durch Eines der constituirenden Elemente bedingt werde; 3) dafs die bei chemischen Verbindungen frei werdende Wärme in einer Verdichtung der Elemente ihren Grund habe. — Wir wollen diesen Betrachtungen nicht weiter folgen, sondern nur noch die von Woods gefundenen Werthe der Oxydationswärme einiger Metalle mittheilen, welche er entweder durch unmittelbare Auflösung in Wasser, wie bei Kalium und Natrium, oder durch Auflösung mittelst verdünnter Säuren, wie bei Zink und Kupfer fand. Die bei der Zersetzung des Wassers absorbirte Wärme wurde der beobachteten zugefügt, die Verbindungswärme der gebildeten Oxyde mit der Säure dagegen in Abzug gebracht. Es ergaben sich folgende Resultate:

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Wärmeentwickelung beim chemischen Processe.

Metalle	Wärmeeinh. durch Verbrennung von 1 Grm.	Metalle	Wärmeeinh. durch Verbrennung von 1 Grm.
Natrium . .	3293	Zinn . . .	595
Kalium . .	1745	Blei . . .	256
Zink . . .	1307	Quecksilber . .	118
Eisen . . .	1204	Silber . . .	96
Kupfer . .	611	Wismuth . .	95,5

Andrews (1) hat die Priorität bezüglich des Satzes, dafs bei der Zerlegung einer Verbindung so viel Wärme gebunden, als bei ihrem Zustandekommen frei werde, für sich in Anspruch genommen.

Erwärmung von Gasen durch plötzliche Volumänderung.

Afsmann (2) discutirt die Bedeutung des Factors, welchen Laplace in die Newton'sche Formel : $v^2 = gH$ für das Quadrat der Schallgeschwindigkeit einführte, um die Theorie mit der Beobachtung in Uebereinstimmung zu setzen. Bekanntlich hatte Laplace in der verbesserten Formel : $v^2 = \mu . gH$, den Factor μ dadurch gewonnen, dafs er der in den verdichteten Wellentheilen entbundenen und in den verdünnten Wellentheilen gebundenen Wärme Rechnung trug, durch welche die Elasticität in gröfserem Verhältnifs als die Verdichtung gesteigert und resp. mehr als im Verhältnifs der Verdünnung vermindert wird.

Afsmann bemerkt, dafs Laplace sich in sofern in einem Irrthum befunden habe, als er den Factor μ gleich dem Quotienten $\frac{c}{c'}$ der spec. Wärme der Luft bei constantem Drucke dividirt durch die spec. Wärme bei constantem Volume gesetzt, wie sich nämlich diese Gröfsen aus einer endlichen Temperaturveränderung ergeben. Die spec. Wärme der Gase müsse man sowohl mit dem Drucke als mit der Temperatur veränderlich annehmen, und jenes Verhältnifs $\frac{c}{c'}$ könne für gegebenen Druck und Temperatur nur dann an die Stelle von μ treten, wenn man die Gröfsen c und c' aus ganz kleinen Temperaturänderungen entnommen ansehe. Während aus den besten Versuchen über die

(1) Phil. Mag. [4] IV, 497. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 1.

Erwärmung von Gasen durch plötzliche Volumänderung.

Geschwindigkeit des Schalles in der Luft (1) $\mu = 1{,}413$ folge, und Dulong diesen Coëfficienten $= 1{,}421$ finde, bleibe es nach der Laplace'schen Ableitungsweise, welche Afsmann näher entwickelt, zweifelhaft, ob man mit Zugrundelegung der Versuche von de la Roche und Bérard zu dem Werthe $\mu = 1{,}495$ oder $\mu = 1{,}365$ gelange.

Wenn man mit p die Spannung, mit ϱ die Dichte der Luft bezeichnet, so ist $\frac{dp}{p} = \mu \cdot \frac{d\varrho}{\varrho}$ (2) der unmittelbare Ausdruck für eine über das Verhältnifs der Dichtezunahme gesteigerten Elasticität, und durch Integration erhält man: $\frac{p'}{p} = \left(\frac{\varrho'}{\varrho}\right)^{\mu}$, eine Gleichung, welche Afsmann zur Lösung der auf plötzliche Volumänderungen von Gasen bezüglichen Fragen benutzt.

Unter Anderem findet er unter der Voraussetzung, dafs die Wärmecapacität unter constantem Drucke mit der Temperatur nicht variire : $\frac{c}{c'} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{\mu-1}{\mu}}$, und auf gleiche Volumina, anstatt auf gleiche Gewichte, bezogen: $\frac{c'}{c} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{\mu}}$. Aus den Versuchen von de la Roche und Bérard, welche $\frac{c'}{c} = 1{,}2396$ für $\frac{p'}{p} = 1{,}3583$ fanden, ergiebt sich demnach $\mu = 1{,}426$, was nahe genug mit dem aus der Schallgeschwindigkeit entnommenen Werthe übereinstimmt.

(1) Moll, van Beek und Kuytenbrouwer fanden $v = 332^{m},05$ (Pogg. Ann. V, 351. 469). — (2) Da Afsmann sich der Gleichung $\frac{dt}{t} = \frac{d\varrho}{\varrho}$ und ähnlicher bedient, welche gar keinen Sinn haben, wenn man die Temperaturen in gewöhnlicher Weise gemessen annimmt, so wäre es wohl nicht unpassend gewesen, zu bemerken, dafs t die Temperaturen des hunderttheiligen Thermometers, vermehrt um 274°, und die Summe dividirt durch 274, ausdrückt.

Erwärmung von Gasen durch plötzliche Volumänderung.

Der Werth von μ läfst sich, wie Afsmann bemerkt, aus der Gleichung $\frac{p'}{p} = \left(\frac{\varrho'}{\varrho}\right)^{\mu}$ ableiten, wenn man direct die Zunahme der Elasticität bei rascher Verdichtung beobachtet, wie diefs von Clément und Désormes nach einem sinnreichen Verfahren geschehen ist, welches auch von Gay-Lussac und Welter zu gleichem Zwecke angewendet wurde.

Wenn p' die Elasticität der in einem Ballon verdünnten Luft, p die Elasticität der äufsern und p'' diejenige der nach dem Oeffnen des Ballons durch Einströmen verdichteten und nachher wieder erkalteten Luft bedeuten, so findet Afsmann die Formel : $\frac{p'}{p} = \left(\frac{p + p' - p''}{p}\right)^{\mu}$ und nach Versuchsdaten von Clément und Désormes $\mu = 1{,}357$; eine von Poisson (1) zu gleichem Zwecke gegebene Formel : $\mu = \frac{c}{c'} = 1 + \frac{p' - p''}{p'' - p} \cdot \frac{p'}{p''}$, welche $\mu = 1{,}349$ giebt, erklärt Afsmann für unrichtig.

Die Wärmemenge, welche bei unverändertem Volum zu einer endlichen Temperaturerhöhung erfordert wird, berechnet der Verfasser durch Integration aus den Gleichungen : $\frac{c'}{c} = \left(\frac{p'}{p}\right)^{\frac{1}{\mu}}$ und $\frac{c}{c_{,}} = \mu$, wo aber c und $c_{,}$ in der zweiten Gleichung die einer sehr kleinen Temperaturerhöhung entsprechenden kleinen Wärmemengen bezeichnen. Er findet die Wärmemenge, welche ein Luftvolum, bei der constanten Dichte ϱ, von t_0 auf t_1 Temperatur erwärmt :

$$w = \frac{L \cdot c}{(\mu + 1)\ t_0^{\frac{1}{\mu}}} \left(t_1^{\frac{\mu+1}{\mu}} - t_0^{\frac{\mu+1}{\mu}}\right)$$

worin L eine Constante und c die Wärmecapacität bei dem constanten anfänglichen Drucke bezeichnet. Wäre dieser

(1) Ann. ch. phys. [2] XXIII, 9.

unverändert geblieben, so wäre die zu einer gleichen Temperaturveränderung erforderliche Wärmemenge ausgedrückt durch: Erwärmung von Gasen durch plötzliche Volumänderung.

$$W = L\, c\, (t_1 - t_0)$$

woraus man das Verhältnifs $\frac{W}{w}$ leicht ableiten kann.

Nachdem Afsmann die Versuche von Dulong (1) über Bestimmung des Verhältnisses der beiden specifischen Wärmen aus den Tonhöhen einer nämlichen, mit verschiedenen Gasen angeblasenen Pfeife discutirt und seine Ansicht darüber entwickelt hat, warum diese Versuche zu einer genauen Ermittelung von μ nicht hätten führen können, schlägt er eine neue Methode zu diesem Zwecke vor, welche er auf alle Gase und Dämpfe unter jedem Drucke anwendbar hält, und welche er selbst bereits auf die atmosphärische Luft angewendet hat.

Die Schwingungsdauer einer flüssigen Säule, welche in einer heberförmig gebogenen, beiderseits offenen Röhre kleine Oscillationen um die Gleichgewichtslage vollendet, ist, wenn man von der Reibung absieht, ausgedrückt durch $T = \pi \sqrt{\frac{l}{2g}}$, worin l die Länge der flüssigen Säule bezeichnet. — Ist die Röhre am einen oder an beiden Enden geschlossen, so hängt die bewegende Kraft nicht allein mehr von der Niveaudifferenz der flüssigen Säule, sondern auch von der Spannkraft der eingeschlossenen Luft ab, welche ihrerseits bei rascher Compression aufser durch die Verdichtung auch durch Erwärmung gesteigert und aufser durch die Verdünnung auch durch Abkühlung vermindert wird.

Wenn Quecksilber als schwingende Flüssigkeit dient und das in einem Schenkel abgesperrte Luftvolum gleich ist einer Säule vom Querschnitt der Röhre und von der Höhe k, wenn h die Barometerhöhe ist, so erhält man die Schwingungsdauer :

(1) Ann. ch. phys. [2] XLI, 118; Pogg. Ann. XVI, 488.

Erwärmung von Gasen durch plötzliche Volumänderung.

$$T' = \pi \sqrt{\frac{1}{g\left(2 + \frac{\mu h}{k}\right)}} \text{ und } \left(\frac{T}{T'}\right)^2 = 1 + \frac{\mu h}{2k},$$

woraus $\mu = \frac{2k}{h}\left\{\left(\frac{T}{T'}\right)^2 - 1\right\}$ sich ergiebt. — Von der Reibung glaubt **Afsmann** abstrahiren zu können, da er bemerkte, dafs, nachdem das Quecksilber mehrere Tage in dem Glasrohr gestanden hatte, die zunächst der Wand liegenden Theilchen keinen Antheil mehr an der Schwingungsbewegung nahmen, so dafs nur noch die Reibung der flüssigen Theilchen untereinander übrig blieb, welche keinen Einflufs auf die Schwingungsdauer ausübte. Die genaue Messung dieser Schwingungsdauer gelang **Afsmann** dadurch, dafs er ein Pendel mit verschiebbarer Linse, welches mittelst eines am oberen Theile horizontal befestigten Drahtes das Niveau der flüssigen Säule tangirte, mit den Schwingungen dieser letzteren isochron machte, und dann die Schwingungsdauer des Pendels mit der Uhr bestimmte.

In zwei Versuchsreihen ergaben sich:

1) $T = 48{,}663$, $T' = 62{,}2475$, $h = 750{,}5^{mm}$, $k = 773{,}7^{mm}$
2) $T = 46{,}698$, $T' = 60{,}844$, $h = 755{,}9$, $k = 773{,}325$

und hieraus $\mu = 1{,}421$ und $\mu = 1{,}427$, Werthe, welche wenig von dem aus der Schallgeschwindigkeit berechneten abweichen.

Die Beschreibung eines für Gase und Dämpfe bei verschiedenen Spannungen und Temperaturen geeigneten Apparates, um auf obige Weise den Werth μ abzuleiten, übergehen wir hier, da dieselbe ohne Zeichnung doch unverständlich bleiben würde. **Afsmann** glaubt, dafs man unter Anwendung desselben zur Beantwortung folgender Fragen gelangen könne: 1) ob μ für dasselbe Gas unter allen Umständen denselben Werth behalte; 2) ob μ für verschiedene Gase auch verschiedene Werthe habe, wie **Dulong** angiebt; 3) ob alle Gase bei gleichem Volum, gleicher Spannung und Temperatur bei gleicher Verdichtung gleiche absolute Wärmemengen entwickeln. Endlich glaubt **Afsmann**, dafs die Bestimmung von μ für die Dämpfe einiges

Licht auf das Gesetz der Spannungszunahme gesättigter Dämpfe mit der Temperatur werfen könne, über welche man bis jetzt eben so wenig etwas Sicheres wisse, als über die Dichtigkeit des gesättigten Wasserdampfs, sowie über den Ausdehnungscoëfficient und die Wärmecapacität des Wassergases. Afsmann sucht diese Behauptungen durch Discussion der bis jetzt bekannten Beobachtungsresultate zu rechtfertigen.

Erwärmung von Gasen durch plötzliche Volumänderung.

Schliefslich lenkt er die Aufmerksamkeit noch auf den merkwürdigen Fall der Temperaturerhöhung, welcher von Gay-Lussac in Gegenwart von Laplace und Berthollet, sowie später von Leslie, endlich von Clement und Désormes beobachtet wurde. Er besteht darin, dafs zwei gleich grofse Ballons, der eine luftleer, der andere mit Luft oder einem anderen Gase gefüllt, aneinander geschraubt wurden und dafs dann beim Ueberströmen der Luft aus dem gefüllten in den leeren Ballon eine Temperaturerniedrigung im ersteren, dagegen eine Temperaturerhöhung im letzteren beobachtet wurde, während man hätte in beiden Ballons die nämliche Erkaltung erwarten sollen. Afsmann ist nicht abgeneigt, der Erklärung dieses Versuchs durch Clément und Désormes zuzustimmen, welche zu diesem Zwecke eine Temperatur und Wärmecapacität des Vacuums annehmen.

Die Wärmewirkung durch enge Oeffnungen strömender Luft.

Von Mayer rührt die Annahme her, dafs die Wärme, welche entbunden wird, wenn Luft zusammengedrückt und dabei auf unveränderter Temperatur erhalten wird, das Aequivalent der bei der Compression aufgewendeten mechanischen Kraft sei. W. Thomson's Untersuchungen über die mechanische Theorie der Wärme führten zu dem Schlusse, dafs jene Annahme nur für Eine der Temperaturen, über welche sich Regnault's Messungen der Spannkraft und latenten Wärme gesättigter Wasserdämpfe erstrecken, in aller Strenge richtig sein könne, wenn man nicht annehmen wolle, dafs die Dichte der Wasserdämpfe sowohl bei 100° als bei anderen Temperaturen bedeutend von den seither

Die Wärmewirkung durch enge Oeffnungen strömender Luft.

als richtig angenommenen Werthen abweiche. Da es an bezüglichen Messungen der Dampfdichten fehlt, so haben Joule und W. Thomson (1) die Mayer'sche Hypothese auf eine andere Probe gestellt, zu welcher von Thomson in seinen theoretischen Entwickelungen (2) bereits der Gedanke angegeben worden war. Wenn man comprimirte Luft durch eine enge Oeffnung ausströmen und so die Dichte der atmosphärischen Luft annehmen läfst, so mufs sie, wenn der Mayer'sche Satz richtig ist, diesseits und jenseits der Oeffnung genau gleiche Temperatur haben, indem die Reibungswärme derjenigen Wärmemenge gleichkommt, welche die Luft bindet, indem sie sich ausdehnt und ihre Geschwindigkeit verliert. Nach mancherlei Proben, welche den genannten Forschern nur schwankende Resultate lieferten, schritt Joule allein zur folgenden Versuchsmethode. Er liefs die mittelst einer Pumpe in einem weiteren Gefäfse comprimirte Luft in ein Messingrohr einströmen, dessen Ende mit einem Stück Kalbleder geschlossen war und sich in einem darüber gezogenen Rohr von Kautschouk fortsetzte. In letzteres war ein Thermometer gesenkt, so dafs seine Kugel unmittelbar über der Scheidewand von Leder stand, welche die comprimirte Luft durch ihre Poren entweichen liefs. Der ganze Apparat war in Wasser gesenkt, welches auf gleichmäfsiger Temperatur erhalten wurde. Das allgemeine Resultat war, dafs man eine Erniedrigung der Temperatur der eingeströmten Luft wahrnahm, welche mit der Menge der durchströmenden Luft zunahm, mit steigender Temperatur sich verminderte. In den Eingängen der folgenden Tafel ist die Menge der einströmenden Luft in englischen Kubikzollen, die Temperatur in Celsius'schen Graden angegeben. Die Zahlen der Tafel selbst sind die Quotienten aus dem Temperaturunterschied des Wassers und der durchgeströmten Luft, dividirt durch den Logarithmen des Druckes :

(1) Phil. Mag. [4] IV, 481; im Ausz. Instit. 1852, 322, ausführlicher 1853, 110. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 85.

Temp.	Menge der in 1 Secunde durchströmenden Luft				
	1,4	2,8	5,6	8,4	11,2
5°,2	—	—	1,01	1,46	1,42
18°,9	0,84	0,81	0,92	—	1,19
77°,2	—	—	0,54	0,69	—

Die Wärmewirkung durch enge Oeffnungen strömender Luft.

Nach Thomson's Theorie sollte eine Abkühlung nur bis zu 33° stattfinden und für höhere Temperaturen an deren Stelle Erwärmung treten. Joule glaubt, dafs die obigen Zahlen, so unsicher sie auch noch seien, doch eine Abkühlung der ausströmenden Luft im Allgemeinen bis zu 77° hin aufser Zweifel stellen, und er schliefst im Zusammenhang mit Thomson's Theorie hieraus, dafs die Dichte des Wasserdampfs bei jener Temperatur 1,019mal so grofs sein müsse, als die gewöhnlich angenommene. Wenn eine Abkühlung der ausströmenden Luft noch bei einer Temperatur von 100° beobachtet würde, so müfste die Dichte des Wasserdampfs bei dieser Temperatur nicht $\frac{1}{1694}$, sondern gröfser, als $\frac{1}{1645}$ sein.

Wenn Joule die Luft, anstatt durch die Poren des Leders, durch eine mit der Nadel gestochene Oeffnung ausströmen liefs, fiel die Abkühlung, also auch der Quotient $\frac{D}{\log P}$, weit bedeutender aus; letzterer stieg in einem Falle bis zu 8°. Joule schreibt diefs dem Umstand zu, dafs die Luft beim Austreten durch die weitere Oeffnung nicht ihr ganzes Bewegungsmoment durch Reibung in Wärme umsetzen kann.

Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Auf die Anwendung, welche Kupffer von seinen mit den umfassendsten Mitteln angestellten Versuchen über Dehnung der Metalle gemacht hat, um das mechanische Aequivalent der Wärme abzuleiten, ist bereits im vorjährigen Berichte (1) hingedeutet worden. Wir theilen

(1) Jahresber. f. 1851, 77; vgl. auch Jahresber. f. 1849, 53.

Mechanisches Aequivalent der Wärme.

hier die erhaltenen Zahlenresultate mit (1). Es sei δ die Ausdehnung, welche ein Draht von der Länge und dem Radius 1 durch die Belastung mit der Gewichtseinheit erfährt, s das spec. Gew., m die spec. Wärme, a die Ausdehnung bei einer Erwärmung von 0° auf 100°, so ist für

	δ	s	m	a
Eisendraht	0,00000001110	7,5536	0,11379	0,001182
Messingdraht	2139	8,4760	0,09391	0,001878
Platindraht	1269	20,9624	0,03243	0,000884
Silberdraht	2854	10,4845	0,05701	0,001910

Wenn man mit a die Ausdehnung meint, welche der oben beschriebene Draht erleidet, wenn er vom Gefrierpunkt auf den Kochpunkt erwärmt wird, und die Wärmemenge, welche ein ganz gleicher Wassercylinder zu der gleichen Temperaturerhöhung erfordert, zur Einheit nimmt, so ist m s die für den Draht erforderliche Wärmemenge und $\frac{2a}{\delta}$ ist (2) das Verhältnifs der mechanischen Wirkung der bezeichneten Wärmemenge zur mechanischen Wirkung eines Pfundes, so dafs das mechanische Aequivalent c der Wärme, welche den gedachten Cylinder von 0° auf 100° erwärmt, aus der Gleichung : $c = \frac{2a}{m.s.\delta}$ gefunden wird. Es ergiebt sich nun :

für den Eisendraht	c	=	247800
für den Messingdraht	c	=	220600
für den Platindraht	c	=	205050
für den Silberdraht	c	=	223900
im Mittel	c	=	224325

Diefs ist der Druck in russischen Pfunden auf π Quadratzoll und es kommt diefs 4327 Atmosphären oder 4473 Kilogrm. auf 1 Quadratcentimeter Fläche gleich. — Indem Kupffer den gefundenen Werth in die für mechanische Kräfte übliche Ausdrucksweise übersetzt, findet er,

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 193; Pogg. Ann. LXXXVI, 310; Phil. Mag. [4] IV, 393; Instit. 1852, 259; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XIV, 421. — (2) Nach Poisson's Theorie, vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 127 und Jahresber. f. 1849, 57.

dafs die Wärme, welche 1 Kilogr. Wasser von 0° auf 1° erwärmt, hinreichend ist, um 453 Kilogrm. 1 Meter hoch zu heben. Joule (1) fand bekanntlich 423,6 Meterkilogramme. Mechanisches Aequivalent der Wärme.

Clausius, dessen mathematische Entwicklungen über die mechanische Theorie der Wärme mehrmals Gegenstand unserer Mittheilungen (2) gewesen sind, hat sich nun die Aufgabe gestellt, auch die durch eine Entladung von Maschinenelectricität (3) und durch einen stationären galvanischen Strom (4) in einem Leiter hervorgebrachten Wirkungen auf ein bestimmtes, durch die Grundsätze der Mechanik gebotenes Mafs zurückzuführen. Vorerst hat er diese beiden Aufgaben nur unter sehr beschränkenden Bedingungen gelöst und namentlich alle äufsere und innere mechanische, sowie alle electrolytische und magnetische Wirkungen von der Betrachtung ausgeschlossen, so dafs ihm nur die entwickelte Wärme als einzige Wirkung übrig blieb, welche er dabei als das Mafs der lebendigen Kraft einer den kleinsten Theilchen der Körper mitgetheilten Bewegung ansah. Mechanischer Effect der Electricität durch Wärmeentwickelung.

Wir können, auch unter den angeführten beschränkenden Bedingungen, nicht den Gang der mathematischen Entwicklungen, sondern nur die Resultate derselben mittheilen. Zunächst hat Clausius die theoretischen Controversen über das Wesen der Electricität dadurch von seiner Arbeit fern gehalten, dafs er zeigt, dafs zur Ermittelung der bei der Entladung oder durch den Strom geleisteten Arbeit man nicht den veränderlichen Zustand während der Entladung, sondern nur die constanten Zustände vor und nach derselben, und nicht den Weg zwischen dem Anfangs- und Endpunct der betrachteten Strom-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 36. — (2) Jahresber. f. 1850, 37. 38. 48; f. 1851, 29. 31. — (3) Pogg. Ann. LXXXVI, 337; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 278; Instit. 1852, 289. — (4) Pogg. Ann. LXXXVII, 415.

Mechanischer Effect der Electricität durch Wärme-entwickelung.

strecke, sondern nur die Werthe der Potentialfunction (1) am Anfangs- und Endpuncte der Bahnstrecke zu kennen braucht.

Der Hauptsatz, zu welchem Clausius in der ersteren der citirten Arbeiten gelangt, heifst : die Summe aller durch eine electrische Entladung hervorgebrachten Wirkungen ist gleich der dabei eingetretenen Zunahme des Potentials der gesammten Electricität auf sich selbst.

Indem er den Werth der Potentialfunction und des Potentials für verschiedene Formen der Kleist'schen Flasche (eine geschlossene Hohlkugel, Franklin'sche Tafel mit kreisförmiger Belegung) berechnet, findet Clausius, dafs diese Werthe in erster Annäherung von der Form der Flasche unabhängig und durch die folgenden Ausdrücke gegeben sind :

$$V = -\frac{Q}{S} \cdot 4\pi c \qquad W = -\frac{Q^2}{S} \cdot 2\pi c$$

wo Q die auf einer Belegung ausgebreitete Electricitätsmenge, S den Flächengehalt der Belegung, c die Glasdicke bedeutet. Er vergleicht alsdann unter Anwendung dieser Resultate bezüglich der Wirkung einer Anzahl gleicher Flaschen, die zu einer gewöhnlichen Batterie verbunden entweder vollständig oder unvollständig entladen werden, ferner bezüglich der Wirkung vollständiger Entladung einer Franklin'schen Cascadenbatterie, die Ergebnisse der Rechnung mit den Beobachtungsresultaten von Riefs, Vorsselman de Heer und Dove.

(1) Wenn ρ den Abstand eines Theilchens μ von irgend einem Punkte o bezeichnet, so nennt man oft nach Gaufs die Gröfse $\pm \frac{\mu}{\rho}$ das *Potential* von μ in Beziehung auf o. Clausius zieht es vor, diesen Namen auf die Gröfse $\pm \frac{m\mu}{\rho}$ anzuwenden, wo m die im Punkte o befindliche Masse bezeichnet. Die Gröfse $\pm \frac{\mu}{\rho}$, welche hiernach das Potential von μ in Beziehung auf die in o wirksame Masseneinheit ist, belegt Clausius mit dem Namen der *Potentialfunction*.

In der zweiten Arbeit stützt sich Clausius auf das Ohm'sche Gesetz unter der Form, welche ihm Kirchhoff gegeben hat. Ist dω ein Flächenelement, durch welches in Richtung der Normalen N die Electricität mit der Intensität i strömt, und ist K das Leitungsvermögen des Körpers, so hat man

Mechanischer Effect der Electricität durch Wärme-entwickelung.

$$i = K \cdot \frac{dV}{dN}$$

als Ausdruck jenes Gesetzes. Es mufs in jedem Punkte des durchströmten Leiters eine Kraft wirken, welche die Electricität trotz des Widerstandes, welchen sie fortwährend zu überwinden hat, in Bewegung erhält, und der Differentialquotient $\frac{dV}{dN}$ ist die Componente dieser Kraft in Richtung der Normalen. Weiter zeigt Clausius, dafs V als die Potentialfunction der gesammten, auf dem Leiter befindlichen freien Electricität zu betrachten ist. Indem er ein Raumelement dx dy dz des Leiters betrachtet, und den Ueberschufs der durch je zwei gegenüberliegende Flächen ein- und austretenden Electricität berechnet, findet er :

$$K\, dx\, dy\, dz \cdot \frac{d^2V}{dx^2}; \quad K\, dx\, dy\, dz\, \frac{d^2V}{dy^2}; \quad K\, dx\, dy\, dz\, \frac{d^2V}{dz^2}$$

und da die Summe dieser Unterschiede Null sein mufs :

$$\frac{d^2V}{dx^2} + \frac{d^2V}{dy^2} + \frac{d^2V^2}{dz^2} = 0.$$

Aus dieser Gleichung schliefst Clausius, nach einer bekannten Eigenschaft der Potentialfunction müsse der Punct xyz sich aufserhalb derjenigen Massen befinden, von welchen V die Potentialfunction ist, und da dasselbe für alle Puncte des Leiters gelte, könne die freie Electricität während des stationären Stroms, ebenso wie im Gleichgewichtszustand, nur an der Oberfläche angehäuft sein.

Den Ausdruck für die von einem Electricitätselement dq auf einem Bahnstück $s = s_1 - s_0$ geleistete Arbeit findet Clausius $W = (V_1 - V_0)\, dq$, oder in Worten :

Die bei einer bestimmten Bewegung einer Electricitätsmenge von der im Leiter wirksamen Kraft gethane Arbeit

Mechanischer Effect der Electricität durch Wärmeentwickelung.

ist gleich der bei der Bewegung eingetretenen Zunahme des Potentials dieser Electricitätsmenge und der freien Electricität aufeinander.

Ist A das Wärmeäquivalent für die Einheit der Arbeit, so ist die ganze, während der Zeiteinheit in dem abgegrenzten Raume entwickelte Wärme : H = A . W, oder H = A . (V_1 − V_0) J, wenn mit J die ganze während der Zeiteinheit durch den Querschnitt eines cylindrischen Leiters strömende Electricitätsmenge, d. h. die Intensität des Stromes bezeichnet wird. Da aber nach dem Ohm'schen Gesetze : $J = \frac{V_1 - V_0}{l}$, wo l den Leitungswiderstand auf der ganzen betrachteten Strecke des cylindrischen Leiters bezeichnet, so ist auch $H = A . l . J^2$, d. h. die entwickelte Wärmemenge ist dem Leitungswiderstand aus dem Quadrat der Stromstärke proportional, wie diefs Joule fand und Lenz und Becquerel bestätigten.

W. Thomson (1) geht bei der Begründung der mechanischen Theorie der Electrolyse von der Ansicht aus, dafs die einem electrischen Strome entsprechende mechanische Arbeit, wenn derselbe chemische Zersetzung bewirke, zum Theil in dieser Zersetzung, zum andern Theil in der Erzeugung von Wärme verwendet werde, so dafs W = A . H + M (1), wo W das ganze mechanische Aequivalent des Stroms, A das mechanische Aequivalent einer Wärmeeinheit, H die Anzahl der entwickelten Wärmeeinheiten und M die in der Zersetzung aufgewendete Arbeit bedeutet. Ist nun weiter E die Gewichtsmenge eines durch den Strom ausgeschiedenen Elementes, ϑ die Verbindungswärme der Gewichtseinheit dieses Elementes, so ist $M = A . \vartheta . E$; und wenn man bedenkt, dafs die Quantität der Zersetzung der Stromkraft γ proportional ist, also $E = c . \gamma$, worin c die Gewichtsmenge des in der Zeiteinheit durch die Stromeinheit ausgeschiedenen Elementes be-

(1) Phil. Mag. [4] II, 429.

deutet, so hat man $M = A . \vartheta . c . \gamma$, und da die Wärmeerzeugung dem Quadrate der Stromkraft proportional ist : $H = R . \gamma^2$, wo R eine dem Leitungswiderstande proportionale Gröſse bedeutet. Mechanischer Effect der Electricität durch Wärmeentwickelung.

Thomson denkt sich den Strom erzeugt durch Drehung einer kreisförmigen Metallscheibe in ihrer eigenen Ebene, welche übrigens nicht mit der Richtung der erdmagnetischen Kraft parallel laufen darf, während die Platte im Mittelpunkt und am Rande von zwei Drähten berührt wird. Ist F die Composante der erdmagnetischen Kraft in der Ebene der Scheibe, r der Halbmesser der Scheibe, ω die Winkelgeschwindigkeit der Drehung, so berechnet Thomson die Arbeit, welche erforderlich ist, die Scheibe während der Einheit der Zeit mit Ueberwindung des Widerstandes zu drehen, welchen der Erdmagnetismus auf den Strom äuſsert : $W = \frac{1}{2} r^2 F . \gamma . \omega$, so daſs also schlieſslich die Gleichung (1) folgende Form erhält :

$$\frac{1}{2} r^2 F . \gamma . \omega = A R . \gamma^2 + A \vartheta . c . \gamma$$

Hieraus ergiebt sich $\gamma = \frac{\frac{1}{2} r^2 . F . \omega - A . \vartheta . c}{AR}$ (2).

Die obengedachten Drähte soll man sich nach Thomson mit den Electroden irgend einer galvanischen Batterie, wie z. B. einer solchen, welche zur Wasserzersetzung dient, verbunden denken. Wenn die Winkelgeschwindigkeit ω kleiner ist, als ein leicht zu berechnender Grenzwerth $\Omega = \frac{2 A . \vartheta . c}{r^2 . F}$, so wird der Strom negativ, d. h. eine entgegengesetzte electromotorische Kraft an der Berührungsstelle der Drähte mit den Electroden der galvanischen Batterie überwiegt. Wenn man den Werth von Ω in die Gleichung (2) einführt, ω kleiner als Ω annimmt, und, um die negativen Werthe zu vermeiden, $\gamma' = -\gamma$ setzt, so ist

Mechanischer Effect der Electricität durch Wärme-entwickelung.

$$\gamma' = \frac{r^2F}{2AR}(\Omega - \omega); \quad M' = \frac{r^2F \cdot \vartheta \cdot c}{2R}(\Omega - \omega) \text{ und}$$

$$W' = M' - AH = \frac{1}{2} r^2F \cdot \omega \cdot \gamma' = \frac{\omega}{\Omega} M'$$

wo M' und W' ebenfalls im umgekehrten Sinne von M und W zu verstehen sind. In diesem Falle, bemerkt Thomson, ist die chemische Wirkung die Quelle des Stromes, anstatt Folge desselben; die Scheibe giebt einen Arbeitseffect als electromagnetische Maschine, anstatt dafs Arbeit verwendet würde, um sie als magnetelectrische Maschine im Gang zu halten. Der letzte Ausdruck für W' zeigt, dafs diese Arbeit immer kleiner ist, als M', welches den ganzen, der chemischen Zersetzung äquivalenten Effect ausdrückt. Wenn ω nur um Weniges kleiner als Ω ist, so dafs nur ein äufserst schwacher negativer Strom im Gange bleibt, ist der mechanische Effect auch sehr nahe der chemischen Zersetzung äquivalent.

Wenn man, sagt Thomson, als Einheit der electromotorischen Kraft diejenige annimmt, welche in einem Leiter von der Länge Eins rege wird, wenn derselbe rechtwinklig auf seine eigene Richtung und auf die Richtung der Kraftlinien im magnetischen Felde mit der Einheit der Geschwindigkeit bewegt wird, so berechnet sich die electromotorische Kraft der oben beschriebenen Scheibe zu $\frac{1}{2} r^2 F \omega$, was, für den Fall des Gleichgewichts mit der chemisch-electromotorischen Kraft, nach Gleichung (2) auch durch $I = A \cdot \vartheta \cdot c$ (3) gegeben werden kann.

Von dieser letzteren Gleichung macht Thomson zwei Anwendungen auf die Berechnung der einem Daniell'schen Elemente inwohnenden, sowie der zur Wasserzersetzung erforderlichen electromotorischen Kraft in absolutem Mafse. Das electrochemische Aequivalent c, d. h. diejenige Anzahl von engl. Gran, welche durch die Einheit der Stromkraft in einer Secunde ausgeschieden werden, findet Thomson

nach Beobachtungen, welche ihm Joule, (1) mitgetheilt hat, für Zink = 0,07284, für Wasserstoff = 0,002201, während die Verbrennungswärme ϑ dieser beiden Körper 769 und 33553 ist. Das mechanische Aequivalent A der Wärmeeinheit ist gleich der zur Hebung von 1 Gran auf 1390 Fuſs, oder, wenn man, wie bei den eben angeführten electrochemischen Aequivalenten, die Kraft zur Einheit nimmt, welche einem Gran Masse in einer Secunde eine Geschwindigkeit von 1 Fuſs ertheilt, so ist A = 1390 . 32,2 = 44758. Somit ergiebt sich aus der Formel (3) Mechanischer Effect der Electricität durch Wärmeentwickelung.

für ein Daniell'sches Element : J = 2·507·100
für Wasserzersetzung : J = 3·305·400

wonach also Ein Daniell'sches Element zur Wasserzersetzung nicht ausreicht.

Faraday hatte in einer 1832 publicirten *Bakerian lecture* Betrachtungen über den inducirenden Einfluſs des Erdmagnetismus auf an der Erdoberfläche bewegte Massen, wie z. B. auf das die Themse hinabflieſsende Wasser, sowie über den Einfluſs der rotirenden Erde selbst auf den umgebenden Raum angestellt. W. Thomson unterwirft diese Fragen der Rechnung, weist nach, warum Faraday's Versuche kein Resultat haben konnten, und macht Vorschläge, wie der inducirende Einfluſs der Fluthwelle im Canal an dem von Dover nach Calais gelegten Telegraphendraht zu beobachten sei. Er berechnet unter gewissen vereinfachenden Voraussetzungen den inducirenden Einfluſs der rotirenden Erde auf einen rechtwinklig gestalteten Leiter, dessen Ecke im Mittelpunkte der Erde, dessen einer Endpunkt im Aequator, der andere im Pol gelegen wäre, und findet, daſs die hierdurch erzeugte electromotorische Kraft bei weitem nicht hinreichend sei, um Ströme einzuleiten, welche, die Atmosphäre durchbrechend, vom Pole zum Aequator zurückzukehren vermöchten.

(1) Phil. Mag. [4] II, 442.

Mechanischer Effect der Electricität durch Wärmeentwickelung.

In einer folgenden Abhandlung berechnet Thomson (1) mittelst der Gleichung (3) nochmals die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes mit Zugrundelegung der von Andrews (2) gefundenen Werthe, wonach die ganze Wärmewirkung eines in einer solchen Kette aufgelösten Grans Zink = 788,4, die allein von der Oxydation und Desoxydation herrührende Wärmewirkung gleich 712,4 ist. Die erste Zahl giebt 2·570·300, die zweite 2·322·550 für die electromotorische Kraft. Für diejenige eines Smee'schen Elementes (Zink und platinirtes Silber in verdünnter Schwefelsäure) findet Thomson 2·056·200 oder 853·190, je nachdem die ganze Wärmewirkung des gelösten Zinks, oder nur die von der Oxydation des Zinks und der Desoxydation des Wasserstoffs ausgehende in Rechnung genommen wird.

Von diesen Zahlen müfste noch der chemische Widerstand in der Kette (Polarisation) in Abzug gebracht werden, um die äufsere mechanische Wirkung für sich zu haben. In einer Kette, welche aus Zink und einem weniger oxydirbaren Metall gebildet ist, kann die dauernd wirkende electromotorische Kraft über die Zahl 2·056·200 nicht hinausgehen. Poggendorff hat die electromotorische Kraft einer Zink-Zinnkette nur halb so grofs, als die einer Zink-Kupferkette, also nicht ganz halb so grofs, als einer Smee'schen Kette gefunden. Dieser aufserordentlich grofse Verlust an äufserer mechanischer Wirkung mufs durch Wärmeentwicklung innerhalb der Kette vertreten sein.

Um auch den Widerstand in einer galvanischen Kette in absolutem Mafse auszudrücken, geht Thomson von dem Satze aus, dafs der Widerstand in einem metallischen Leiter gegeben ist durch das mechanische Aequivalent der in der Zeiteinheit durch die Stromeinheit entwickelten Wärmemenge. Ist H die bei der Stromstärke γ und der elec-

(1) Phil. Mag. [4] II, 551. — (2) Phil. Mag. [3] XXXII, 321. 426.

tromotorischen Kraft F entwickelte Wärmemenge, so ist $A \cdot H = F \cdot \gamma$, und da nach dem Ohm'schen Gesetze: $\gamma = \frac{F}{K}$, so folgt $AH = K \cdot \gamma^2$, und wenn H für die Stromeinheit gilt, $K = A \cdot H$. Mittelst der Formeln: $s = \frac{Ka}{l}$ und $s' = \frac{Km}{l^2}$, worin l die Länge, a den Querschnitt und m die Masse eines Leiters bedeutet, reducirt Thomson den Widerstand auf die Einheit des Volums oder der Masse. Er gelangt, indem er Beobachtungsresultate von Joule, Becquerel u. A. zu Grunde legt, welche man in der Abhandlung selbst vergleichen kann, zu den folgenden Resultaten:

Mechanischer Effect der Electricität durch Wärmeentwickelung.

Metall	s	s'
Jacobi's Kupferdraht	2,851	10870000
Kirchhoff's Kupferdraht . . .	2,365	9225000
Weber's Kupferdraht	2,308	8778000
Draht von galvan. niedergeschl. Kupfer	2,079	7924000
Kupfer bei 10° nach Joule u. Becquerel	2,080	7926000
Joule's Silberdraht bei 10° . . .	1,903	8671000
Quecksilber bei 10°	119,1	648400000

Von einer weiteren Arbeit Thomson's (1) über die mechanische Theorie thermoelectrischer Ströme, welche in ihrer Entwickelung einen Auszug nicht wohl zuläſst, geben wir nur die Sätze, von welchen der Verfasser ausgeht, sowie einige der interessanteren Folgerungen. Er sagt, Peltier's Erfahrung, daſs Wärme an der Löthstelle von Wismuth und Antimon absorbirt werde, wenn der Strom von Ersterem zu Letzterem gehe, verbunden mit Joule's Satz über die Wärmeentwicklung durch den electrischen Strom (vergl. oben S. 24) rechtfertigen die folgende Annahme: Wenn Electricität in gleichmäſsigem Strome γ durch heterogene lineare Leiter, welche auf gleicher Temperatur erhalten werden, flieſst, so ist die in einer gewissen

(1) Phil. Mag. [4] III, 529; Instit. 1852, 282; Arch. ph. nat. XXI, 54.

Mechanischer Effect der Electricität durch Wärme-entwickelung.

Zeit entwickelte Wärme durch eine Formel: $A\gamma + B\gamma^2$ auszudrücken, worin B nothwendig positiv, A aber entweder positiv oder negativ ist. Indem Thomson diesen Ausdruck seinen Entwickelungen zu Grunde legt, gelangt er unter Anderem zu der Folgerung, dafs ein electrischer Strom ungleiche Wärmewirkung hervorbringt, je nachdem er in dem nämlichen Metalle von einem wärmeren nach einem kälteren Metalle oder umgekehrt geht. Eine andere Folgerung drückt Thomson in folgenden Worten aus: Wenn ein thermoelectrischer Strom durch einen Eisenstab geleitet wird, welcher am einen Ende auf etwa 240° C. erhitzt, am andern Ende kalt erhalten wird, wenn der übrige Leitungskreis aus Kupfer besteht und entweder einen langen Widerstandsdraht (auf immer gleicher Temperatur) oder eine electromagnetische Maschine einschliefst, welche Gewichte hebt, so wird an der kalten Verbindungsstelle von Kupfer und Eisen Wärme entwickelt und es mufs eine gewisse Menge Wärme im übrigen Leitungskreise gebunden werden. Wenn keine Maschine eingeschlossen ist, welche Widerstände überwindet, so mufs die Summe der an der kalten Löthstelle und im Widerstandsdrahte entwickelten Wärme der im übrigen Kreise gebundenen gleichkommen. Im andern Falle tritt das Wärmeäquivalent der Kraftleistung der Maschine gerade an die Stelle der im Widerstandsdrahte entbundenen Wärme.

Thomson hat mit Zugrundelegung von Pouillet's vergleichenden Messungen, und indem er den specifischen Widerstand des von ihm angewendeten Kupferdrahtes s = 2,25, das electrochemische Aequivalent des Wassers = 0,02 annahm, die electromotorische Kraft eines Thermoelements von Wismuth und Kupfer, welches an den beiden Löthstellen auf 0° und 100° Temperatur erhalten wird, in absolutem Mafse ausgedrückt, gleich 16300 gefunden. Er berechnet weiter, dafs bei der Einheit des Stroms, welcher vom Wismuth zum Kupfer geht, in einer Secunde an der Löthstelle, welche auf 0° erhalten wird, so viel

Wärme absorbirt wird, als erforderlich ist, um 1 Grm. Wasser von 0° auf 1° zu erwärmen.

Bei Verbindung verschiedener Platindrähte mit Eisen und Kupfer fand der genannte Forscher, dafs dieselben in der thermoelectrischen Spannungsreihe theilweise zwischen dem Eisen und Kupfer, theilweise aber nach dem Kupfer rangirten.

Plücker und Geifsler (1) haben Versuche über die Ausdehnung des Wassers mittelst Apparaten angestellt, in welchen die Ausdehnung des Glases durch hineingebrachtes Quecksilber genau compensirt war. Eine Benutzung dieses Princips war bekanntlich schon früher versucht worden, so z. B. von Muncke (2). Bei den von Plücker und Geifsler angewendeten, sehr künstlichen, Apparaten enthielt ein innerer Cylinder, welcher an die Mefsröhre angeschmolzen war, das zur Compensirung dienende Quecksilber, so dafs die Mefsröhre selbst in das Quecksilber eintauchte; der innere Cylinder communicirte mittelst einer kleinen Oeffnung mit einem äufseren, gleichfalls an die Mefsröhre angeschmolzenen, und mit dem letzteren communicirte noch ein feines Röhrchen, durch welches der von Quecksilber nicht erfüllte Raum des inneren und des äufseren Cylinder mit der zu untersuchenden Flüssigkeit gefüllt werden konnte, worauf das feine Röhrchen abgeschmolzen wurde. Bei einigen Apparaten war sogar in den inneren Cylinder noch das Reservoir eines feinen Thermometers mit eingeschmolzen. Für jeden Apparat wurde durch Vergleichung der scheinbaren Ausdehnung des Quecksilbers mit der (nach Regnault's Bestimmung) als bekannt vorausgesetzten wahren Ausdehnung des Quecksilbers die Glasausdehnung ermittelt, und welche Quantität Quecksilber genau die Ausdehnung des Glases compensirte. Die cubische Ausdehnung des gebrauchten Glases, bei ver- Ausdehnung.

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 238. — (2) Gehler's physikalisches Wörterbuch, neue Bearbeitung, X, 906.

Ausdehnung. schiedenen Röhren derselben Glassorte, betrug im Mittel für 1° 0,00002818 (1), die Abweichungen bei einzelnen Röhren beliefen sich bis auf 0,0000025. — Ueber die Ausdehnung des Wassers zwischen — 4 und + 12° theilen Plücker und Geifsler bis jetzt nur die unmittelbareren Resultate der einzelnen Versuche mit, mit genauer Besprechung der möglichen Fehlerquellen und der Zuverlässigkeit der Versuche, aber ohne Discutirung und Zusammenfassung der Resultate aller Versuche zu einem bestimmten Endresultate. Die Temperatur der gröfsten Dichtigkeit des Wassers läfst sich auch nach ihnen unmöglich mit einiger Genauigkeit durch directe Beobachtung finden; sie scheint ihnen nahe bei 3°,8 zu liegen, aber für practische Zwecke unbeschadet der Genauigkeit auch = 4° angenommen werden zu können. Sie erörtern, von wie grofsem Einflufs eine Unsicherheit in dem Coëfficienten für die Ausdehnung des Glases auf die Bestimmung der Volumänderungen des Wassers in der Nähe des Dichtigkeitsmaximums ist. — Plücker und Geifsler haben auch die Ausdehnung bestimmt, welche luftfreies Wasser (in einem Glascylinder eingeschlossen, der mit einem umgebenden Cylinder communicirte, welcher mit Quecksilber gefüllt und mit einer Mefsröhre verbunden war; bei dem Gefrieren des Wassers zersprang der innere Cylinder) bei dem Gefrieren zeigt, und die cubische Ausdehnung des Eises. Die letztere wurde nach Versuchen zwischen — 24 und — 7° im Mittel = 0,0001585 für 1° gefunden (2); der Coëfficient der Ausdehnung des Wassers, wenn es zu Eis von 0° gefriert, im Mittel aus den genauer unter einander stimmenden Resultaten = 0,09195.

(1) Welche Verschiedenheit in der Ausdehnung verschiedene Glassorten zeigen können, ergiebt sich augenfällig aus der Vergleichung dieses sich stark ausdehnenden Glases mit einem von H. Kopp (Jahresber. f. 1851, 55) untersuchten Kaliglas, für welches zahlreiche Bestimmungen die Ausdehnung zwischen 0,0000203 und 0,0000209 ergaben. — (2) Frühere Bestimmungen über die Ausdehnung des Eises vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 60.

Frankenheim (1) hat aus Pierre's Versuchen über die Ausdehnung des Wassers (2) Interpolationsformeln berechnet. Das wahre Volum des Wassers bei t°, das bei 0° = 1 gesetzt, findet Frankenheim bei Berechnung der, verschiedene Temperaturintervalle umfassenden, einzelnen Versuchsreihen ausdrückbar durch Ausdehnung.

1) $1 - 0{,}00009417t + 0{,}000001449t^2 - 0{,}0000005985t^3$ zwischen — 13 u. 0°
2) $1 - 0{,}00006284t + 0{,}000008716t^2 - 0{,}0000001004t^3$ zwischen 1 u. 7°
3) $1 - 0{,}00006120t + 0{,}000008174t^2 - 0{,}0000000570t^3$ zwischen 3 u. 18°
4) $1 - 0{,}00006756t + 0{,}000009577t^2 - 0{,}0000001328t^3$ zwischen 6 u. 13°
5) $1 - 0{,}00005601t + 0{,}000007128t^2 - 0{,}0000000055t^3$ zwischen 6 u. 14°
6) $1 - 0{,}00004222t + 0{,}000006470t^2 - 0{,}0000000180t^3$ zwischen 21 u. 57°
7) $1 - 0{,}00003310t + 0{,}000006223t^2 - 0{,}00000001527t^3$ zwischen 55 u. 98°

Frankenheim hat hiernach eine Tabelle für das Volum des Wassers bei verschiedenen Temperaturen berechnet, die wir hier auszugsweise mittheilen :

— 15°	1,0037584	5°	0,9999903	25°	1,0027075	45°	1,0095625	65°	1,0199465	85°	1,0327692
— 10	1,0016851	10	1,0001482	30	1,0040710	50	1,0118150	70	1,0229876	90	1,0362943
— 5	1,0005819	15	1,0007275	35	1,0056770	55	1,0143596	75	1,0260782	95	1,0399247
0	1,0000000	20	1,0015940	40	1,0075120	60	1,0171180	80	1,0293600	100	1,0436490

Frankenheim vermuthet, in höheren Temperaturen möge die Ausdehnung des Wassers etwas gröſser sein, als Pierre gefunden; indeſs ist das Gegentheil hiervon viel wahrscheinlicher (3). Die Formel 2) ergiebt das Maximum der Dichtigkeit des Wassers bei 3°,86. Eine Formel zu finden, durch welche das Volum des Wassers für jede Temperatur zwischen — 15 und 100° ausdrückbar sei, glückte auch Frankenheim nicht.

Pohl und Schabus (4) haben Tafeln zur Reduction der in Millimetern abgelesenen Barometerstände auf 0° berechnet, mit Zugrundelegung von Regnault's (5) Bestimmung der Ausdehnung des Quecksilbers.

J. Wilson (6) erneuerte den schon oft (7) gemachten Thermometrie.
Vorschlag, hohe Temperaturen so zu messen, daſs man sie

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 451; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 74. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 61. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 53. — (4) Wien. Acad. Ber. VIII, 275. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 70. — (6) Aus Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Birmingham, in Phil. Mag. [4] IV, 157. — (7) Vgl. Gehler's physikalisches Wörterbuch, neue Bearbeitung, IX, 1017 f.

Thermometrie.

einem feuerbeständigem Körper (er schlägt aufser Platin noch feuerfesten Thon vor) mittheilt, diesen rasch in Wasser bringt, dessen Temperaturerhöhung mifst, und aus dieser, der specifischen Wärme des erhitzten Körpers und den Gewichten des letztern und des Wassers die gesuchte Temperatur berechnet. — E. Becquerel (1) hat Mittheilungen über eine Uhr gemacht, deren Pendel ein grofses Thermometer trägt, so dafs bei höherer Temperatur mehr Quecksilber über die Schwingungsaxe des Pendels steigt, und die Schwingungen desselben dadurch verlangsamt werden; mittelst dieser Thermometeruhr soll, durch Vergleichung ihres Ganges mit dem einer guten Uhr, für einen bestimmten Zeitabschnitt sich die mittlere Temperatur desselben ableiten lassen.

Spec. Wärme.

Es ist schon früher bemerkt worden, dafs das Product aus der specifischen Wärme einer Verbindung mit ihrem Atomgewicht oft nahe gleich ist der Summe der Producte, welche sich für die darin enthaltenen Elemente aus den specifischen Wärmen und den Atomgewichten ergeben (2). Da bei den Elementen das Product aus der specifischen Wärme in das Atomgewicht (namentlich bei den Annahmen für die Atomgewichte mehrerer Elemente, wie sie Regnault gerade auf Grund seiner Untersuchungen über die specifische Wärme machte) nahezu eine constante Gröfse ist, so mufs in jenen Fällen auch bei Division des für eine Verbindung gefundenen Products durch die Anzahl der in derselben enthaltenen Atome sich eine Zahl ergeben, welche dieser constanten Gröfse nahe kommt. Ch. Garnier (3) hat diesen Satz in folgender Form ausgesprochen. Wenn man das Atomgewicht einer Verbindung durch die Zahl der darin enthaltenen elementaren Atome dividirt, so giebt

(1) Compt. rend. XXXV, 754; Instit. 1852, 378. — (2) Vgl. L. Gmelin's Handbuch d. Chemie, 4. Aufl., I, 222 f.; Jahresber. f. 1847 u. 1848, 85. — (3) Compt. rend. XXXV, 278; Instit. 1852, 270; Pharm. Centr. 1852, 769; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 129; vgl. Arch. ph. nat. XXI, 145.

der Quotient, das *mittlere Atomgewicht* (1), mit der specifischen Wärme der Verbindung multiplicirt nahezu dieselbe Zahl, welche auch das annähernd constante Product aus der specifischen Wärme und dem Atomgewicht bei den Elementen ist; oder : bei den Verbindungen verhalten sich die specifischen Wärmen umgekehrt wie die mittleren Atomgewichte. Das Atomgewicht des Wasserstoffs, Chlors, Jods und Fluors, des Silbers, Natriums, Kaliums, Antimons u. a. nimmt Garnier zu diesen Berechnungen, Regnault's Vorgang folgend, nur halb so grofs als ihr Aequivalentgewicht an. Unter dieser Voraussetzung ist das mittlere Atomgewicht des Wassers $= \frac{9}{3} = 3$, das des Schwefelantimons (dessen Formel $= Sb_2S_3$ angenommen wird) $= \frac{177,3}{5} = 35,5$, u. s. f. Für verschiedene Verbindungen, als Repräsentanten verschiedener Zusammensetzungsverhältnisse, findet Garnier so, mit Benutzung von Regnault's Bestimmungen der specifischen Wärme (die von Garnier gebrauchten Atomgewichte sind hier auf O = 8 reducirt) : Spec. Wärme.

	Atom-gew.	Mittleres Atomgew.	Specif. Wärme	Product		Atom-gew.	Mittleres Atomgew.	Specif. Wärme	Product
Bleioxyd	111,5	55,8	0,051	2,84	Quecksilberchlorür	235,4	58,8	0,052	3,06
Chromoxyd	80,3	16,1	0,179	2,88	Chlorblei	139,0	46,3	0,066	3,06
Schwefelblei	119,6	59,8	0,050	2,99	Bromblei	181,8	60,6	0,058	3,21
Schwefelantimon	177,3	35,5	0,084	2,98	Quecksilberjodür	326,9	81,7	0,039	3,18
Schwefelsilber	124,0	41,3	0,074	3,06	Quecksilberjodid	226,9	75,6	0,041	3,10

Das Product aus dem Atomgewicht in die specifische Wärme nähert sich bei den Elementen bekanntlich auch der Zahl 3. Die letztere Zahl, die nach der angeführten Betrachtungsweise aus dem mittleren Atomgewicht des Wassers folgt, legt Garnier zu Grunde, und giebt für die specifische Wärme W eines Elements vom Atomgewicht A oder einer Verbindung vom mittleren Atomgewicht A die

(1) Den Begriff des mittleren Atomgewichts früher schon (Ann. ch. phys. [3] XII) aufgestellt zu haben, reclamirt W. Wertheim (Compt. rend. XXXV, 300).

Spec. Wärme. allgemeine Formel $W = \frac{s}{A}$. Die Rechnungen stimmen mit den Resultaten der Erfahrung ziemlich gut bei den basischen Oxyden, den Schwefelmetallen und den Haloïdsalzen, weniger gut bei den Metallsäuren und den Sauerstoffsalzen, wo die Rechnung meistens erheblich zu grofse Werthe ergiebt.

Mechanische Leistung verschiedener Dämpfe. J. Apjohn (1) hat mit Bezug auf die Frage, ob Wasserdämpfe in den Dampfmaschinen mit Vortheil durch die Dämpfe anderer Flüssigkeiten ersetzt werden könnten, berechnet, wie viel Wärme diese Dämpfe bei gleicher mechanischer Leistung im Verhältnifs zu denjenigen des Wassers erfordern. Freilich hängt hiervon allein die Beantwortung der obenberührten Frage nicht ab, da jene Flüssigkeiten einmal in der Anschaffung kostbar sind und ferner ihre Dämpfe bei gewöhnlicher Temperatur eine beträchtliche Spannkraft besitzen und hieraus ein nachtheiliger Widerstand entsteht, welchen das Wasser vermöge seiner vollkommneren Condensation nicht bietet. Man hat, um die für gleiche mechanische Leistung erforderliche Wärmemenge zu finden, und wenn man dabei von der Temperatur von 60° F. ausgeht, die Formel

$$m\ c\ (t - 60 + l) = W$$

anzuwenden, worin m die Gewichte gleicher Dampfvolume bei dem Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeiten, c die specifische Wärme, t den Siedepunkt der letzteren, und l die Verdampfungswärme beim Siedepunkt bedeutet.

Apjohn wendet folgende Zahlen an, worin die Temperaturen sich auf die Fahrenheit'sche Scala beziehen :

Flüssigkeit	Spec. Gew., das der Luft beim Siedep. d. Flüssigkeit als Einheit	Sp. Gew. beim Siedep., das der Luft bei 60° F. als Einheit	Gewichte gleicher Dampfvolume	Siedepunkt	Specif. Wärme	Latente Wärme
Wasser .	0,622	0,480	1,000	212°,0	1°,00	961°,8
Holzgeist .	1,120	0,950	1,979	151°,7	0°,67	475°,2
Alkohol .	1,613	1,322	2,754	172°,4	0°,64	374°,4
Aether . .	2,586	2,397	4,993	100°,4	0°,50	163°,8

(1) Chem. Gaz. 1852, 396.

Daraus berechnen sich folgende Werthe von W nach der obigen Formel; in der zweiten Spalte ist der für das Wasser zur Einheit genommen : Mechanische Leistung verschiedener Dämpfe.

Wasser	1129,0	1,000
Holzgeist	764,8	0,676
Alkohol	875,5	0,775
Aether	534,7	0,473

Man sieht also, dafs andere Flüssigkeiten jedenfalls eine weit geringere Menge von Brennmaterial zur Hervorbringung derselben elastischen Kraft erfordern.

Regnault hatte in einer im Jahre 1845 publicirten Arbeit (1) über Hygrometrie die Vorzüge der vier Classen von Hygrometern, nämlich 1) der chemischen Hygrometer, 2) derjenigen, welche sich auf die Verlängerung einer organischen Substanz unter dem Einflufs der Feuchtigkeit gründen, 3) der Condensationshygrometer, 4) des Psychrometers, — gegeneinander abgewogen, und die Grenzen ihrer Anwendbarkeit bestimmt. Wir verweisen in dieser Beziehung, sowie bezüglich der Beschreibung zahlreicher Vervollkommnungen, welche Regnault den Hygrometern der drei ersten Klassen, namentlich aber dem Condensationshygrometer, gegeben hat, auf die angeführte Abhandlung. In einer neueren Arbeit Regnault's (2) findet sich in dieser Beziehung noch der Zusatz, dafs man den von ihm früher an dem Condensationshygrometer angewendeten Aspirator durch einen Brunner'schen Doppelaspirator zum Umwenden ersetzen möge. Gebe man jedem der Gefäfse desselben einen Gehalt von 10 bis 15 Liter, so könne man 20 bis 30 Beobachtungen machen, ohne umwenden zu müssen. Man soll zur Füllung des Hygrometers im Winter Aether, im Sommer Holzgeist anwenden und durch Verbindung des Hygrometergefäfses mit einem gröfsern Reservoir den Ersatz der verdampfenden Flüssigkeit sichern. Hygrometrie.

(1) Ann. ch. phys. [3] XV, 129; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LVI, 163. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 257 (1853); im Ausz. Compt. rend. XXXV, 930; Instit. 1853, 13; Pogg. Ann. LXXXVIII, 420.

Hygrometrie. Zum Anstellen zahlreicher fortlaufender Beobachtungen ist nur das August'sche Psychrometer geeignet. Regnault giebt ausführlich die Entwickelung der strengen Formel, wonach aus den beiden abgelesenen Temperaturen und dem Barometerstande die herrschende Dampfspannung berechnet wird, und zeigt, dafs es erlaubt sei, durch eine Reihe von Vereinfachungen auf die August'sche Formel

$$x = f' - A\,(t - t')\,H$$

zurückzukommen, worin t und t' die Temperaturen des trockenen und des benetzten Thermometers, f' das Maximum der Spannkraft bei der letzteren Temperatur, H den Barometerstand, beide ausgedrückt in Millimetern, bedeuten und A nach August unter diesen Umständen = 0,0006246 zu setzen wäre. Die zahlreichen Vergleichungen, welche Regnault in Paris und Izarn auf den Pyrenäen eine Reihe von Jahren hindurch zwischen den Angaben des Psychrometers und den genauen Messungen der Feuchtigkeit nach der chemischen Methode angestellt haben, hatten zum Zweck, auszumitteln, ob die August'sche Formel unter verschiedenen äufsern Umständen überhaupt noch anwendbar erscheine und ob sie noch richtige Resultate liefere, wenn A der oben theoretisch abgeleitete Werth gegeben werde. Die erste Frage ist nach dem Ergebnifs dieser ausgedehnten und sorgfältigen Untersuchung zu bejahen, die zweite zu verneinen.

Schon in seiner ersten Arbeit hatte Regnault hervorgehoben, dafs die bei Ableitung der August'schen Formel vorausgesetzten Bedingungen — nämlich, dafs die das benetzte Thermometer umgebende Luftschichte stets mit Feuchtigkeit gesättigt sei, mit dem Thermometer gleiche Temperatur habe und sich mit unbegrenzter Geschwindigkeit erneuere — niemals vollständig erfüllt seien, dafs namentlich die Geschwindigkeit der Luftströmung, welcher das Instrument ausgesetzt sei, die Strahlung der umgebenden Gegenstände, die absolute Höhe der Temperatur und des Feuchtigkeitsgrades, auf das Resultat nicht ohne Einflufs

seien. Er hält es indessen für gerathen, mit Umgehung der von Walferdin und Belli gemachten Vorschläge, welche das Verfahren nur compliciren würden, die August'sche Formel als empirischen Ausdruck beizubehalten und die Constante A für jede besondere Aufstellung eines Psychrometers durch genaue Vergleichung mittelst der chemischen Methode festzustellen. Hygrometrie.

Die folgenden Zahlen lassen erkennen, wie ungleich dieser Coëfficient unter verschiedenen Umständen ausfällt :

In einem kleinen geschlossenen Zimmer	0,00128
In einem grofsen geschlossenen Saale	0,00100
Eben da, wenn zwei gegenüberliegende Fenster offen standen	0,00077
In einem grofsen, von hohen Gebäuden umgebenen Hofe, das Psychrometer gegen Norden frei	0,00074
In dem Hofe eines Wirthshauses auf den Pyrenäen	0,00090

Regnault ermahnt die beobachtenden Meteorologen dringend, die Constante A für ihre Instrumente zu bestimmen, ehe sie fortfahren, Beobachtungen zu häufen, welche der Wissenschaft eher schädlich, als nützlich seien. Man solle die Bestimmung bei Feuchtigkeitsgraden vornehmen, welche möglichst weit vom Sättigungspunkte abstehen, und zwar für zwei verschiedene Lagen der Thermometerscale. Wenn das Psychrometer in einem weiten Raume aufgestellt und vor heftiger Luftbewegung geschützt sei, werde man höchstens Fehler von $\frac{1}{40}$ in der Bestimmung des Sättigungsgrades zu befürchten haben.

Welsh (1) hat bei zwei Luftfahrten (am 17. und 26. August 1852) zahlreiche Beobachtungen des Barometers, Thermometers und Hygrometers vorgenommen und gefunden, dafs die Spannung des Wasserdampfs von der Erde aus regelmäfsig abnahm, bis zu einer gewissen Grenze, wo sie sich *plötzlich* auf ihren kleinsten Werth verminderte. Einmal fand diefs in 1523 Meter, das anderemal in 2438 Meter Höhe statt. Gerade an diesen Grenzen zeigte sich das Thermometer auf eine gewisse Höhe hin stationär.

(1) Instit. 1852, 382.

Hygrometrie. Auch von Launoy (1) ist die Beschreibung seiner Messungen und Beobachtungen während einer Luftfahrt am 2. December 1852 mitgetheilt worden.

J. Newman (2) hat ein Instrument angegeben, welches dienen soll, die von einer gewissen, der Luft ausgesetzten Wasserfläche in gegebener Zeit verdampfende Wassermenge zu meteorologischen Zwecken zu messen.

Wärmeleitung. Die mathematische Analyse der Wärmeleitung hat den Ausdruck : $y = A e^{ax} + B e^{-ax}$ für die stationären Temperaturen eines Metallstabes gegeben, welcher an seinem einen Ende einer constanten Wärmequelle ausgesetzt ist. Durch seine experimentellen Studien ist Gouillaud (3) zu folgenden Resultaten gelangt : 1) wenn alle übrigen Umstände gleich bleiben, so ändert sich A mit der Länge des Stabes, und zwar nimmt es in geometrischer Reihe ab, wenn die Stablänge in arithmetischer Reihe zunimmt. 2) Wenn die Länge des Stabes unverändert bleibt, nimmt A proportional mit dem Temperaturüberschufs der Wärmequelle über die Umgebung ab und zu. — Hiernach kann $A = K T m^l$ gesetzt werden, wo l die Stablänge, T jenen Temperaturüberschufs bedeutet und K und m von der Natur der wärmeleitenden Substanz und der Stabdicke abhängige Gröfsen sind. Da ferner $B = T - A$, so wird der obige Ausdruck : $y = K T m^l (e^{ax} - e^{-ax}) + T . e^{-ax}$. Für eine sehr bedeutende Stablänge reducirt sich dieser Ausdruck, da m ein ächter Bruch ist, auf $y = T . e^{-ax}$. Gouillaud fügt einige seiner zahlreichen Versuchsreihen zum Belege seiner Schlüsse bei.

Im Jahre 1845 hatte Langberg (4) Versuche über Wärmeleitung in dünnen Metallstäben mittelst einer linearen Thermosäule angestellt, und er glaubte sich durch die gewonnenen Resultate berechtigt, sowohl das von Biot ent-

(1) Compt. rend. XXXV, 856; Instit. 1852, 404. — (2) Phil. Mag. [4] IV, 534. — (3) Compt. rend. XXXV, 699; Pogg. Ann. LXXXVIII, 163. — (4) Pogg. Ann. LXVI, 1.

wickelte mathematische Gesetz, als die von Despretz gegebenen bestätigenden Beobachtungen anzugreifen. Seine Schlüsse gingen dahin, dafs die Abnahme der Temperaturüberschüsse in geometrischer Progression (an einer am einen Ende erwärmten Metallstange, an welcher der Beharrungszustand eingetreten ist), wenn die Abstände von der Wärmequelle um gleiche Differenzen wachsen, nur für sehr kleine Temperaturüberschüsse (bei Kupfer bis zu 30°, bei Zinn bis zu 4°, bei Stahl bis 2° bis 3°, bei Blei nicht bis zu 1°) richtig sei, und dafs die Ursache dieser Abweichung der Beobachtung von dem mathematischen Gesetze darin liege, dafs bei Ableitung des letzteren die innere und die äufsere Wärmeleitungsfähigkeit der Körper als unabhängig von der Temperatur betrachtet worden seien, während sie doch in der That Functionen der Temperatur seien. Die nach dem Biot'schen Gesetze abgeleiteten Wärmeleitungscoëfficienten seien demnach nur als erste Annäherungen zu betrachten, und es würden nach jener Methode immer nur für kleine Temperaturüberschüsse richtige Werthe erhalten werden können. Wärmeleitung.

Jetzt erst, nach 7 Jahren, hat Despretz (1) Veranlassung gefunden, auf die Bemerkungen Langberg's zu antworten. Er sagt, dafs seine Versuche das Gesetz der geometrischen Reihe in den Temperaturüberschüssen nicht haben bestätigen können, da die Stäbe zu kurz gewesen seien, um jeden Einflufs der Wärmequelle auf das nicht erwärmte Ende auszuschliefsen; dafs die nämlichen Versuche dagegen andere Consequenzen der Biot'schen Formel, nämlich die Unveränderlichkeit des Quotienten aus der Summe je zweier Temperaturüberschüsse, dividirt durch den dazwischen liegenden, sowie die Beziehung zwischen diesen Quotienten für zwei Stäbe aus gleicher Masse, aber von ungleicher Dicke, und den Durchmessern der-

(1) Compt. rend. XXXV, 540; Instit. 1852, 333; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 140.

Wärmeleitung.

selben. Despretz führt zur Bestätigung dieser Aussage einige Versuchsreihen an, welche er mit Wasser, Gufseisen, Stabeisen, weifsem Marmor, lithographischem Stein, einem Bausteine *(pierre de Tonnerre)* und Tannenholz, also mit Körpern von sehr ungleicher physikalischer Beschaffenheit angestellt hat. Wir theilen die einzelnen Beobachtungsresultate nicht mit, da Despretz demnächst in einer definitiven Redaction darauf zurückkommen will. Bei Allen ergab sich die obenerwähnte Constanz der Quotienten.

Während die Leitungsfähigkeit des Wassers für die Electricität durch Zusatz eines Salzes oder einer Säure so wesentlich geändert wird, fand Despretz, dafs ein Gleiches bezüglich der Wärmeleitung nicht stattfindet. Reines Wasser, solches, welches 3,6 pC. Chlornatrium, und endlich solches, welches 10,7 pC. enthielt, leitete die Wärme gleich gut.

Wärmeleitung in Steinarten.

Es fehlte bis jetzt noch fast ganz an directen Versuchen über die Wärmeleitungsfähigkeit verschiedener Steinarten. Helmersen (1) hat Bestimmungen der Art an Stäben von 18 engl. Zoll Länge und 1,5 Zoll Breite vorgenommen, in welche in Abständen von 2,625 Zoll Vertiefungen eingebohrt waren, um Quecksilber und, in dieses eintauchend, die Gefäfse der Thermometer aufzunehmen. Das eine Ende der Stäbe wurde mittelst kochenden Wassers erhitzt. Die folgende Tafel enthält die Resultate der Versuche, und zwar die Temperaturangabe nach der Réaumur'schen Scale :

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 117; Instit. 1852, 281; Pogg. Ann. LXXXVIII, 461; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 141.

Name der Steinarten	Zeit für Herstellung einer constanten Temperatur		Endtemperatur der Thermometer				Temp. des Zimmers	Temp. des sied. Wassers	Unterschied zwischen der Temp. d. Luft und d. Therm. Nr. 1
	St.	Min.	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4			
Weifser Gangquarz	1	55	27°,05	19°,4	16°,7	15°,7	14°,6	80°,1	12°,45
Quarzreicher Glimmerschiefer . .	1	30	25°,6	18°,2	15°,8	14°,8	14°,1	80°,3	11°,5
Feinkörniger Granit	2	—	23°,7	17°,5	15°,9	15°,4	15°,1	80°,3	8°,6
Weifser feinkörniger Marmor . . .	2	20	23°,1	17°,1	15°,85	15°,4	15°,0	80°,1	8°,1
Aphanitporphyr .	2	25	23°,1	16°,75	15°,3	14°,9	14°,55	80°,2	8°,55
Harter Serpentin .	2	40	22°,6	16°,9	15°,7	15°,2	14°,75	80°,2	7°,85
Feinkörniger Sandstein	2	30	22°,5	16°,1	14°,85	14°,5	13°,8	80°,2	8°,7
Grauer dichter Kalkstein	2	20	21°,9	16°,25	14°,9	14,°5	14°,15	80°,2	7°,75

Wärmeleitung im Boden.

Auf Veranlassung Rudberg's waren seit Ende 1837 fortlaufende Beobachtungen der Bodenwärme in dem am südlichen Ende der Stadt Upsala gelegenen Garten des chemischen Laboratoriums 50 Fufs über der Meeresfläche angestellt worden. Ångström (1) publicirt nun die bis zu Anfang des Jahres 1846 gewonnenen Resultate und vergleicht dieselben mit den Schlufsfolgerungen der Theorie. Die Tiefen in der folgenden Tafel sind in schwedischen Fufsen, die Temperaturen in Celsius'schen Graden angegeben.

Tiefe	Maximum	Zeit des Eintritts	Minimum	Zeit des Eintritts	Gröfse der Schwankung
2,1	16°,2	Ende Juli	— 0°,8	4. März	17°,0
4	14°,0	18. August	1°,1	30. März	12°,9
6	12°,4	31. August	2°,1	10. April	10°,3
10	10°,2	23. September	3°,8	26. April	6°,4

Hieraus ergiebt sich die Geschwindigkeit der Wärmefortpflanzung, ausgedrückt durch die Anzahl Tage, welche zum Durchdringen einer Schichte von 1 schwedischen Fufs Dicke erfordert wurden :

	für das Maximum	für das Minimum
zwischen 2 und 4 Fufs		14,1
„ 4 „ 6 „	6,2	5,5
„ 6 „ 10 „	5,9	3,9

(1) Acta regiae soc. Upsalensis [3] I, 147 (1851).

Wärmeleitung im Boden.

Ångström behandelt mit Benutzung des vorhandenen Beobachtungsmaterials die jährlichen, sowie die säcularen Aenderungen der Temperatur in verschiedenen Tiefen und findet in letzterer Beziehung, dafs die Schwankungen um den Mittelwerth, welche sich auf Zeiträume von mehreren Jahren erstrecken, obgleich sie sich höchstens auf den zehnten Theil der jährlichen Schwankungen belaufen, sich doch in beträchtlicheren Tiefen fühlbar machen, als die letzteren.

Aus den theoretischen Entwickelungen, welche Ångström folgen läfst, leitet er unter Anderem — 73°,3 als die untere Grenze für die Temperatur des die Erde umgebenden Weltraumes ab.

Roget (1) hat im Jahr 1851 vergleichende Temperaturbeobachtungen mit zwei Thermometern angestellt, deren eines nur einen Centimeter tief in die obere Erdschichte versenkt, das andere im Schatten einen Meter hoch über dem Boden aufgehängt war. Das erstere stand, mit Ausnahme weniger Fälle, kurz nach Regen immer höher als das zweite. Die Stunden von Sonnenaufgang an als Abscissen, die Unterschiede im Thermometerstande als Ordinaten aufgetragen, erhält man eine Curve, welche anfänglich die Abscissenaxe berührt, dann ansteigt, um 2 Uhr Nachmittags ein Maximum erreicht, gegen Sonnenuntergang sich der Axe wieder sehr nähert und am nächsten Morgen dieselbe wieder berührt. An sehr hellen und heifsen Tagen stieg die gröfste Differenz bis zu 14°. Abwechslungen von heiterem und bewölktem Himmel drücken sich als Biegungen der Curve aus.

Wärmestrahlung.

Während schon längere Zeit durch die Untersuchungen von Mariotte, de la Roche und Melloni bekannt ist, dafs die Wärmequellen bei verschiedenen Temperaturen qualitativ verschiedene Wärme aussenden, d. h. solche, welche von diathermanen Substanzen in ungleichem Ver-

(1) Instit. 1852, 69.

hältnisse durchgelassen wird, haben Provostaye und P. Desains(1) neuerdings gefunden, dafs diefs auch noch für verschiedene Körper von gleicher Temperatur gilt. — Ein mit Oel von 173° gefülltes Gefäfs von Kupferblech war auf seiner vorderen Seite zur Hälfte mit Zinnober, zur anderen Hälfte mit Kienrufs überzogen. Das Verhältnifs der directen Strahlungen war 0,83; dasjenige der durch eine dünne Glasplatte gegangenen Strahlen 0,67; bei späteren Versuchen (2) ergab sich das Verhältnifs der directen Strahlung von schwefelsaurem Bleioxyd und Glas bei 310° gleich 0,74; dagegen das Verhältnifs der durch eine dicke Glasplatte dringenden Strahlen gleich 0,40. Die beiden genannten Substanzen haben zudem bei 100° ein beinahe gleiches Ausstrahlungsvermögen. Wärmestrahlung.

Wilhelmy war in seinen theoretischen Untersuchungen über die Wärme (3) zu dem Schlusse gelangt, dafs die Durchstrahlbarkeit der Körper für die Wärme von dem Abstand der Molecüle und demnach auch von der Temperatur derselben abhängig sei. Um diese Folgerung auf eine experimentelle Probe zu stellen, untersuchte Wilhelmy (4) die Diathermasie des Glases bei verschiedenen Temperaturen. — Als Wärmequelle diente eine Argand'sche Lampe mit Glasschornstein und constantem Oelniveau, deren Flamme, um einer Unveränderlichkeit der Wärmefarbe sicher zu sein, immer auf gleicher Stärke gehalten und häufigen Controlmessungen bezüglich ihrer constanten Temperatur unterworfen wurde. — Die Glasplatte, deren Diathermasie untersucht wurde, war 6,8 Millimeter dick; sie wurde in einem Luftbade von Schwarzblech mit doppelten Abhängigkeit der Diathermasie von der Temperatur.

(1) Compt. rend. XXXIV, 951; Instit. 1852, 197; Pogg. Ann. LXXXVI, 464; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 142. — (2) Instit. 1852, 272. — (3) Versuch einer mathematisch-physikalischen Wärmetheorie, Heidelberg 1850; vgl. auch Jahresber. f. 1851, 45. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 217; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 143; Arch. phys. nat. XX, 139.

Abhängigkeit der Diathermasie von der Temperatur.

Wänden in einem von dem Meſsapparate hinlänglich entfernten Theil des Zimmers auf die erforderliche Temperatur gebracht, 10 bis 15 Minuten auf derselben erhalten und dann rasch zwischen die Wärmequelle und die Thermosäule eingeschaltet. Ihre Diathermasie bei gewöhnlicher Temperatur wurde anfänglich und nach den Messungen bei höherer Temperatur noch mehrmals untersucht, um sicher zu sein, daſs das Glas keine dauernde Veränderung erlitten hatte. — Die Beobachtungen bei jedem einzelnen Versuche nahmen folgenden Gang : 1) Ablenkung durch directe Strahlung der Lampe = A'; 2) Glasplatte allein = a'; 3) Glasplatte und Lampenflamme = α; 4) Glasplatte allein = a''; 5) Lampe allein = A''. Wilhelmy nahm alsdann die arithmetischen Mittel $a = \frac{a'+a''}{2}$ und $A = \frac{A'+A''}{2}$ und betrachtete $\alpha - a$ als den Ausschlag, welchen die bei der Temperatur T der Glasplatte von ihr durchgelassene Lampenwärme erzeugte. Es ist alsdann $D = \frac{\alpha - a}{A} . 100$ der Ausdruck ihrer Wirkung in Procenten der directen Strahlung, also auch der Diathermasie der Platte bei der gedachten Temperatur.

Es ergab sich, daſs die Diathermasie, welche bei gewöhnlicher Temperatur zu 63,5 pC. gefunden wurde, mit wachsender Temperatur zunahm, wie Wilhelmy schon aus theoretischen Gründen erwartet hatte. Die folgende Tafel, in welcher die von dem genannten Physiker in mehreren Reihen mit abwechselnd steigender und fallender Temperatur gefundenen Werthe im Mittel zusammengezogen sind, giebt ein deutliches Bild dieser Aenderung :

Temperatur	Diathermasie	Temperatur	Diathermasie
Gewöhnl. Temp.	63,5	120°	68,0
40°	65,7	140°	68,5
55°	66,1	150°	69,0
65°	66,3	160°	69,8
80°	66,8	170°	69,2
100°	67,9	180°	71,4

Um sich zu versichern, ob nicht eine merkliche Ungenauigkeit aus der Abkühlung der Glasplatte zwischen der zweiten und dritten, sowie zwischen der dritten und vierten der obigen Ablesungen entstehe, stellte Wilhelmy eine zweite Versuchsreihe nach einer abgeänderten Methode an, indem er anstatt der Ablenkungen die ersten Ausschläge beobachtete und diese mittelst einer besonderen Tabelle auf stationäre Ablenkungen reducirte. Die Glasplatte wurde auf eine bestimmte Temperatur T gebracht und der erste Ausschlag abgelesen, welchen sie allein gab; sie wurde dann abermals genau auf die nämliche Temperatur erhitzt und der erste Ausschlag unter Einflufs der Glasplatte und der Lampenwärme beobachtet. Die Diathermasie konnte dann mittelst der reducirten Ablenkungen auf die gleiche Weise berechnet werden, wie bei der ersten Methode. Die Durchstrahlbarkeit bei gewöhnlicher Temperatur wurde auf diesem Wege wieder genau = 63,5, die bei 100° gleich 67,2, die bei 200° gleich 72,2 gefunden, Werthe, welche zu den in obiger Tafel enthaltenen vortrefflich passen. — Es wäre nach diesen interessanten Resultaten zu wünschen, dafs Wilhelmy sein Versprechen lösen und auch die Reflexionsfähigkeit der nämlichen Glasplatte bei verschiedenen Temperaturen untersuchen wollte. Abhängigkeit der Diathermasie von der Temperatur.

Knoblauch hatte in einer früheren Untersuchung (1), bei welcher er wasserhelle Bergkrystalle und Kalkspathe anwandte, keine Unterschiede der Diathermasie dieser Körper in verschiedener Richtung gegen die Axen, sei es für natürliche, sei es für polarisirte Strahlen entdecken können. Eine neuere zu gleichem Zwecke vorgenommene Arbeit (2), bei welcher sich Knoblauch Würfel aus braunem Bergkrystall, aus Beryll und Turmalin bediente, hatte in ge- Durchgang der Wärme durch krystallisirte Mittel.

(1) Pogg. Ann. LXXIV, 188. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 169; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 50; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 145; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 124; Instit. 1852, 184; Arch. phys. nat. XX, 186; XXI, 140; Sill. Am. J. [2] XIV, 97.

Durchgang der Wärme durch krystallisirte Mittel.

dachter Beziehung mehr Erfolg. Da die drei Krystalle zu den optisch einaxigen gehören, so konnte es sich nur um die Verschiedenheit des Durchgangs rechtwinklig und parallel zur optischen Axe handeln. Vier Seitenflächen der Würfel waren daher der optischen Axe parallel, zwei rechtwinklig zu derselben geschliffen, und die Würfel waren um eine verticale Axe so drehbar, dafs dabei die optische Axe eine horizontale Lage beibehielt. Das Sonnenlicht, welches ein Heliostat mit Stahlspiegel in unveränderlicher horizontaler Richtung ins dunkle Zimmer sandte, konnte, da es nur äufserst schwach elliptisch polarisirt war, für gewöhnliches Licht gelten; man mufste es noch einen Nikol durchdringen lassen, wenn man mit geradelinig polarisirtem Lichte arbeiten wollte. Es ergab sich, dafs das Azimut der Schwingung ohne allen Einflufs war, wenn die Strahlen parallel der optischen Axe durchgingen; dafs dagegen das Maximum des Unterschiedes auftrat, wenn die Strahlen den Krystall rechtwinklig zur optischen Axe durchdrangen und die geradelinigen Schwingungen einmal parallel, das anderemal senkrecht zur Axe gerichtet waren. Bei letzterem Azimut war die Diathermasie derjenigen gleich, welche bei der Axe parallelem Durchgang beobachtet wurde. Natürliche Wärme konnte die angedeuteten Unterschiede nicht mit der Deutlichkeit zu erkennen geben, wie die geradelinige polarisirte, da man bei der zweiten Stellung des Würfels es immer mit zwei gleich intensiven parallel und rechtwinklig zur Axe schwingenden Composanten zu thun hatte. In der folgenden Tafel ist die parallel zur Axe durchgehende Wärme zu 100 angenommen, O bedeutet den rechtwinklig zur optischen Axe schwingenden (ordentlichen), E den parallel der Axe schwingenden (aufserordentlichen) Strahl, N natürliche Wärme.

Krystalle . . .	rechtwinklig zur Axe			O parallel der Axe
	O	E	N	
Brauner Bergkrystall . .	100	73	92	100
Beryll	70	21	54	100
Turmalin	100	229	158	100

Der Turmalin verhält sich dem Bergkrystall und dem Beryll insofern entgegengesetzt, als er rechtwinklig zur Axe den Strahl E in reichlicherer Menge durchläfst, als parallel derselben. Die natürliche Wärme hält, aus dem Grunde, welcher schon oben angedeutet wurde, zwischen den beiden Strahlen O und E die Mitte. Auffallen mufs es, dafs der ordentliche Strahl im Beryll rechtwinklig zur Axe in weit geringerer Menge durchgeht, als parallel derselben. Knoblauch erklärt diefs aus einer zufälligen Ungleichmäfsigkeit der Masse, wefswegen den für den Beryll gefundenen Werthen überhaupt eine exacte Bedeutung nicht beizulegen ist. Durchgang der Wärme durch krystallisirte Mittel.

Zur Prüfung der qualitativen Verschiedenheit der in verschiedener Richtung durch die Krystalle gegangenen Wärmestrahlen bediente sich Knoblauch des üblichen Mittels der diathermanen Prüfungsplatten. Er wandte Platten von blauem, gelbem, rothem und grünem Glase an. Es zeigten sich Unterschiede in der Qualität unter den Umständen, unter welchen auch solche in der Quantität der Diathermasie beobachtet worden waren, und unter gleichen Verhältnissen, wie diese, erreichten auch jene ihr Maximum. Die Zahlen der folgenden Tabelle zeigen an, wie viel Procente der rechtwinklig zur Axe durch die Krystalle gegangenen und in den beiden Hauptazimuten geradelinig polarisirten Wärmestrahlen von den verschiedenen diathermanen Platten durchgelassen wurden:

	Bergkrystall		Beryll		Turmalin	
	O	E	O	E	O	E
Blaues Glas . . .	40	39	39	50	—	—
Gelbes Glas . . .	73	78	54	80	—	—
Rothes Glas . . .	42	45	—	—	14	6
Grünes Glas . . .	7	11	—	—	19	41

Bei dem Bergkrystall nähern sich die Unterschiede in der Durchgangsfähigkeit der beiden Hauptstrahlen schon sehr der Fehlergrenze; bei Anwendung natürlicher Wärme fielen sie ganz in diese Grenze hinein, während bei dem Beryll

Durchgang der Wärme durch krystallisirte Mittel. und Turmalin auch dann noch deutlich ausgesprochene Unterschiede wahrgenommen wurden.

Die folgenden Zahlen zeigen die Durchgangsfähigkeit durch einige der Prüfungsplatten für solche Strahlen, welche rechtwinklig zur Axe zwei hintereinander aufgestellte Beryllwürfel oder zwei Turmalinwürfel, und zwar das einemal bei parallelen, das anderemal bei gekreuzten Axen, durchdrungen hatten :

	Beryllwürfel		Turmalinwürfel	
	Blaues Glas	Gelbes Glas	Rothes Glas	Grünes Glas
Parallele Axen	7	26	30	19
Gekreuzte Axen	20	10	42	11

Zum Schlusse seiner Arbeit bemerkt Knoblauch, dafs er auch noch Versuche mit (zweiaxigem) *Dichroït* angestellt und ebenfalls qualitative Unterschiede je nach der Richtung des Durchgangs der Wärmestrahlen aufgefunden habe.

Die Vertheilung der Wärme auf der Sonnenscheibe. Secchi (1) hat die wärmende Kraft der verschiedenen Theile der Sonnenscheibe verglichen, indem er eine Thermosäule hinter dem Ocular eines Refractors anbrachte, welcher mittelst der mit ihm verbundenen Theilkreise auf die verschiedenen zu vergleichenden Punkte der Sonnenscheibe genau eingestellt werden konnte. Bezüglich der näheren Einrichtung des Apparates, der angewendeten Diaphragmen und Schirme verweisen wir auf die Abhandlung selbst. — Zunächst stellte sich heraus, dafs die wärmende Kraft der Sonne am Rande nur etwa halb so grofs ist, als in der Mitte, wie man Aehnliches schon bezüglich der leuchtenden und chemisch wirkenden Strahlen wahrgenommen hatte (2). Ohne Zweifel hat man diesen Unterschied auf Rechnung der absorbirenden Kraft der Sonnenatmosphäre zu setzen. Aufserdem beobachtete aber Secchi, dafs in dem durch die Mitte der Sonnenscheibe gehenden Verticaldurchschnitt der

(1) Compt. rend. XXXIV, 643; Instit. 1852, 189; Arch. ph. nat. XX, 122; Phil. Mag. [4] V, 142. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 221.

obere Endpunkt eine höhere Temperatur hatte, als der untere, dafs ferner das Temperaturmaximum etwa 3′ oberhalb des Mittelpunkts der Sonnenscheibe lag. Da der genannte Beobachter zugleich darauf aufmerksam wurde, dafs zu jener Zeit (20., 21., 23. März) der Sonnenäquator etwa 2′,6 oberhalb des Mittelpunkts der sichtbaren Sonnenhälfte vorüberging, so wurde er auf die Hypothese geführt, dafs die Intensitätsunterschiede der von verschiedenen Punkten der Sonne herkommenden Strahlen aufser in einer ungleichen absorbirenden Wirkung der Sonnenatmosphäre, auch noch in einer ungleichen Vertheilung der Wärme auf der Sonne selbst begründet seien, und dafs die Aequatorialgegend des Sonnenkörpers die höchste Temperatur besitze. Vergleichende Beobachtungen von späterem Datum (1), an welchem der Sonnenäquator sich dem Mittelpunkt der Sonnenscheibe näher projicirte, haben dieser Hypothese noch mehr Wahrscheinlichkeit gegeben: Die Vertheilung der Wärme auf der Sonnenscheibe.

Erste Reihe:

Abst. vom Sonnenmittelpunkt	+14′,5	+10′,1	+ 6′,3	+ 3′,0	+ 0′,5	− 8′,5	−12′,0	−14′,5
Intensität	16°,9	20°,3	24°,0	24°,5	25°,3	22°,9	18°,8	13°,9

Zweite Reihe:

Abst. vom Sonnenmittelpunkt	+14′,2	+13′,2	+ 7′,2	+ 3′,2	+ 0′,5	− 7′,8	−12′,8	−14′,5
Intensität	15°,5	18°,4	24°,5	25°,0	25°,4	23°,8	16°,9	13°,5

Offenbar hat sich die Vertheilung der Wärme oberhalb und unterhalb des Mittelpunkts im zweiten Falle der Gleichheit bedeutend genähert.

In einer späteren Mittheilung giebt Secchi (2) die Resultate seiner Beobachtungen im Monat September, zu einer Zeit, wo der Sonnenäquator auf die untere Hälfte der Sonnenscheibe sich projicirte, und in der That gab nun auch die untere Hälfte die höhere Temperatur, das Maxi-

(1) Compt. rend. XXXIV, 883. — (2) Compt. rend. XXXV, 605; Instit. 1852, 350.

Die Vertheilung der Wärme auf der Sonnenscheibe.

mum in etwas mehr als 2° Abstand von der Mitte. Die weiteren sinnreichen Methoden, welche Secchi anwendete, um die höhere Temperatur des Sonnenäquators aufser Zweifel zu stellen, mufs man aus der Abhandlung selbst kennen lernen.

Untersuchungen über den absorbirenden Einflufs der Erdatmosphäre ergaben eine gleiche Absorption am Vor- und Nachmittag bei gleicher Sonnenhöhe. Von der Einheit der vertical auf die Grenze der Atmosphäre treffenden Strahlen gelangen nach Secchi's Bestimmungen 0,723 an die Erdoberfläche. Bouguer fand für die Lichtstrahlen 0,81, Lambert 0,59, Clausius 0,94, Pouillet endlich für die Wärmestrahlen nur etwa 0,67.

Arago (1) macht in einer besonderen Mittheilung bekannt, dafs er ähnliche Messungen wie diejenigen Secchi's lange vor diesem projectirt, dafs die Thermometer von Walferdin ausgeführt, das dazu bestimmte Fernrohr von Lerebours aufgestellt gewesen, und nur durch Walferdin's längere Krankheit die Ausführung aufgeschoben worden sei, welche Arago selbst wegen beinahe völliger Blindheit nicht mehr unternehmen konnte. — Secchi (2) bemerkt, dafs er gänzlich ohne Kunde von diesen Plänen gewesen und darum in dieses Gebiet der Beobachtungen selbstständig eingetreten sei.

Thermische Qualität der Sonnenstrahlen.

Die Beobachtungen Secchi's haben Melloni (3) veranlafst, einige neue Fragen aufzuwerfen und theilweise zu beantworten. Vor Allem fordert er zur Untersuchung auf, ob die von verschiedenen Theilen der Sonnenscheibe ausgehenden Wärmestrahlen von gleicher qualitativer Beschaffenheit seien; er vermuthet, dafs die von den Polargegenden der Sonne ausgehenden Strahlen im Allgemeinen ge-

(1) Compt. rend. XXXIV, 657; Instit. 1852, 140. — (2) Compt. rend. XXXIV, 949. — (3) Pogg. Ann. LXXXVI, 496; Compt. rend. XXXV, 165; Instit. 1852, 245.

Thermische Qualität der Sonnenstrahlen.

ringere Grade der Brechbarkeit, Diffusion und Transmission zeigen werden. Melloni selbst hat untersucht, ob die Absorption in der Erdatmosphäre einen merklichen Einflufs auf die Qualität der zu uns gelangenden Sonnenstrahlen äufsere. Er fand, dafs eine zwischen zwei Spiegelscheiben enthaltene Wasserschichte von den durch einen Heliostaten in die dunkle Kammer reflectirten Wärmestrahlen der Sonne um Mittag 60, eine Stunde vor Sonnenuntergang 32 pC. durchliefs. Eine berufste Bergkrystallplatte liefs um Mittag 30, eine Stunde vor Sonnenuntergang 62 pC. durch, offenbar ein Beweis, dafs die Wärme sich nicht nur an Intensität, sondern auch an Qualität ändert, in dem Mafse, als die Sonne sich dem Horizonte nähert.

Secchi (1) macht in einer späteren Mittheilung bekannt, dafs er, auf die Ideen Melloni's eingehend, die von verschiedenen Punkten der Sonne ausströmenden Wärmestrahlen einer Prüfung mittelst der Wasserschichte sowohl, als einer klaren und einer berufsten Bergkrystallplatte unterworfen hat, ohne jedoch merkliche Anzeigen einer ungleichen Thermochrose zu erhalten.

Volpicelli (2) hat dagegen den Schlufs Melloni's in zahlreichen Versuchen bestätigt gefunden. Die folgende Tafel zeigt, dafs die diathermanen Substanzen in zwei Klassen zerfallen, in solche, welche die durch gröfsere Luftmassen gegangenen Strahlen in geringerem Grade, und solche, welche dieselben in höherem Grade durchlassen, zwei Klassen, welche bereits durch die Wasserschichte und die berufste Bergkrystallplatte Melloni's repräsentirt waren. Die Intensität der frei einfallenden Wärmestrahlen ist jedesmal gleich 100 angenommen.

(1) Compt. rend. XXXV, 606; Instit. 1852, 351. — (2) Compt. rend. XXXV, 953; Instit. 1853, 4.

Thermische Qualität der Sonnenstrahlen.

Substanzen der ersten Art	Die Sonne im Meridian	Die Sonne am Horizont	Substanzen der zweiten Art	Die Sonne im Meridian	Die Sonne am Horizont
Wasser	60	40	Klarer Quarz . .	70	80
Terpentinöl . . .	54	45	Klares Glas . . .	84	93
Alaunlösung . .	57	43	Alaun	5	10
Salpetersäure . .	65	52	Gyps	6	8
Alkohol	62	51	Grünes Glas . .	5	9
Aether	58	35	Gelbes Glas . . .	12	18
Gewöhnl. Glas . .	73	58	Blaues Glas . . .	13	18
			Blaues *) Glas . .	75	100
			Steinsalz	46	48
			Schwefelsäure . .	55	60
			Berufster Quarz .	6	11
			Berufstes Steinsalz	5	9

*) Nach den in der Abhandlung ausgesprochenen Schlüssen scheint diefs rothes Glas heifsen zu sollen.

Es wäre zu wünschen, dafs der Verfasser die Sonnenhöhe um Mittag und die Dicke seiner diathermanen Platten angegeben hätte, um den Schlüssen aus obigen Zahlen mehr Sicherheit zu geben. Dafs er nur bei ganz wolkenfreier Atmosphäre gearbeitet hat, ist anzunehmen, obgleich es nirgends bemerkt ist. Die leiseste, oft kaum den Augen bemerkbare Bewölkung kann, wie sie die Intensität der Strahlung merklich ändert, auch auf die Thermochrose von Einflufs sein. — Klarer Quarz und klares Glas erweisen sich am Stärksten diatherman für die durch die Atmosphäre gegangenen Wärmestrahlen. Das Steinsalz läfst nur etwa die Hälfte durch, es mufs daher die Atmosphäre vorzugsweise diejenigen Wärmestrahlen zurückhalten, welche den Hauptbestandtheil der irdischen Wärmequellen ausmachen, da für diese das Steinsalz bekanntlich vollkommen diatherman ist. Uebrigens verhält sich dieses Salz gegen alle durch die Atmosphäre gehenden Wärmestrahlen der Sonne vollkommen gleich, da es dieselben sowohl Mittags als Abends auf etwa die Hälfte schwächt. Klares Glas und rothes Glas verhalten sich fast vollständig diatherman, wenn die Wärmestrahlen die Atmosphäre in ihrer gröfsten Dicke durchdrungen haben. — Drei Platten, die eine von Steinsalz, die andere aus klarem Alaun, die dritte aus Gyps,

bilden ein durchsichtiges, aber für die Wärmestrahlen der Sonne so gut wie undurchdringliches, System. Thermische Qualität der Sonnenstrahlen.

Volpicelli giebt noch an, dafs die freie Sonnenwärme von Mittag bis 3^h 30′ etwa gleiche Intensität behalte und dann abnehme, und erst wieder während der drei letzten Viertelstunden vor Sonnenuntergang constant sei.

Eine sehr gründliche und interessante Zusammenstellung der Beobachtungen über Licht- und Wärmeverhältnisse des Sonnenkörpers ist von Gautier (1) gegeben worden. Der erste Abschnitt handelt von den Beobachtungen der Sonnenflecken und der verwandten Phänomene; der zweite von einigen Erscheinungen, welche bei den neuesten totalen Sonnenfinsternissen beobachtet wurden; der dritte Abschnitt von den oben ausführlich besprochenen Beobachtungen über Licht- und Wärmestrahlung der Sonne; der vierte Abschnitt endlich über die Vorstellungen, welche durch die Gesammtheit der gedachten Erscheinungen bezüglich der Constitution des Sonnenkörpers begründet werden.

Einfluſs der Umdrehung der Sonne auf die atmosphär. Temperatur.

Mit Rücksicht auf den von Buys-Ballot wahrscheinlich gemachten Zusammenhang der Rotationszeit der Sonne mit einer Periode in der atmosphärischen Temperatur hat Lamont (2) die einen Zeitraum von nahezu 70 Jahren umfassenden Hohenpeifsenberger Beobachtungen einer Discussion unterworfen und gefunden, dafs diese Beobachtungen eine mit der Sonne übereinstimmende Periode in der atmosphärischen Temperatur nicht erkennen lassen.

Durchgang der Wärmestrahlen durch die Atmosphäre.

Im vorjährigen Berichte (3) sind Messungen über die Durchsichtigkeit der Atmosphäre, ausgeführt von den Gebrüdern Schlagintweit, nach einem Auszuge der Verfasser aus ihrem gröfsern Werke (4) mitgetheilt worden. Wir lassen hier einige Angaben über den Durchgang der

(1) Arch. phys. nat. XX, 177 u. 265. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 129. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 183. — (4) Untersuchungen über die physikalische Geographie der Alpen, von Hermann und Adolph Schlagintweit, Leipzig 1850.

Durchgang der Wärmestrahlen durch die Atmosphäre.

Wärmestrahlen durch die Atmosphäre aus einer Mittheilung von Hermann Schlagintweit (1) folgen.

Die genannten Forscher wandten Pouillet's Pyrheliometer in der Weise an, dafs sie zuerst 5 Minuten lang die Ausstrahlung r des im Schatten aufgestellten und gegen den heitern Himmel gekehrten Instrumentes, in den folgenden 5 Minuten die Temperaturerhöhung T bei senkrechtem Einfallen der Sonnenstrahlen, und endlich nochmals 5 Minuten die Ausstrahlung r' im Schatten beobachteten. Die Wirkung t der Sonne konnte dann durch $t = T + \frac{r + r'}{2}$ ausgedrückt werden. — Unter den Werthen, welche unter scheinbar gleichen Verhältnissen gefunden wurden, verdienen die gröfsten das meiste Zutrauen, weil bei ihnen zufällige Trübungen der Atmosphäre am Wenigsten mitgewirkt haben, welche das Pyrheliometer oft selbst dann noch anzeigt, wenn das Auge nicht das Mindeste davon wahrnimmt. Alle Beobachtungen wurden Mittags zwischen 12 und 1 Uhr angestellt; wir führen beispielsweise die folgenden Resultate an :

Station	Höhe über d. Meeresfläche	Wirkung der Sonne während 5 Minuten.
Johannishütte	7581 Par. F.	5°,00 C.
Bachern	10362 „	5°,75 „

Die gröfste Wirkung, welche Pouillet mit seinem Instrument in Paris erhielt, war 5°,1.

Andere Bestimmungen über die Einstrahlung der Sonnenwärme machten die genannten Forschern mit zwei gewöhnlichen Thermometern, deren eines in der Sonne, das andere im Schatten aufgestellt war; ferner mit einem Instrument ähnlich dem Leslie'schen Photometer, d. h. zwei Thermometern, deren eines eine geschwärzte Kugel hatte; endlich noch mit dem Heliothermometer von Saussure (2). Die Beobachtungen, welche mit diesem letztern Instrument an der nämlichen Station und unter sonst gleichen Umständen, aber bei sehr ungleichen Temperaturen der Luft

(1) Phil. Mag. [4] III, 1 u. 92. — (2) Mém. de l'Acad. des sciences VII, 585.

angestellt wurden, zeigten, dafs der Strahlungseffect von dieser Temperatur unabhängig ist.

Ursache der höheren Temperatur des Flusswassers.

Beobachtungen, welche Renou (1) über die Temperatur des Wassers der Loire anstellte, haben zu einer interessanten theoretischen Discussion geführt. Renou beobachtete während vier Jahren Morgens um 4 Uhr und dann von 6 Uhr Morgens bis 10 Uhr Abends stündlich die Temperatur der Luft und des Loirewassers. Folgende Tafel enthält die Monatsmittel für das Jahr 1851 :

1851	Mittlere monatliche Temperatur des Loirewassers	Mittlere monatliche Temperatur der Luft	Unterschiede.
Januar	6°,14	4°,81	1°,33
Februar	5°,62	3°,42	2°,20
März	8°,01	6°,78	1°,23
April	12°,17	9°,92	1°,25
Mai	14°,29	11°,20	3°,09
Juni	19°,49	17°,27	2°,22
Juli	20°,16	17°,33	2°,83
August	21°,09	18°,79	2°,30
September	15°,61	13°,61	2°,00
October	12°,70	10°,84	1°,86
November	5°,39	2°,79	2°,60
December	4°,29	1°,34	2°,95
Mittel	12°,08	9°,84	2°,24

Bei Vendome, wo Renou beobachtete, hat die Loire eine Breite von 35 bis 40 Meter bei einer Tiefe von 3 bis 5 Meter; aber der Ueberschufs der mittleren Temperatur des Wassers über die der Luft hat sich auch unter anderen Verhältnissen gezeigt. Valée fand zu Tours, wo die Loire 400 Meter Breite bei 2 Meter Tiefe hat, die mittlere Jahrestemperatur des Wassers 2°,59 höher als die der Luft.

Babinet (2) erinnert daran, dafs in Gegenden, in welchen die Sommerregen vorherrschen, die Quellen eine etwas höhere, in Gegenden, in welchen die Winterregen vorherrschen, dagegen eine etwas niedrigere Temperatur haben, als die Mitteltemperatur der Luft an der Stelle, wo

(1) Compt. rend. XXXIV, 916; Instit. 1852, 198. — (2) Compt. rend. XXXV, 4; Instit. 1852, 213.

Ursache der höheren Temperatur des Flufswassers.

sie entspringen (1). Da indessen diese Differenzen nur sehr klein seien, so solle man im Allgemeinen im Flufswasser, in Folge der Verdampfung des Wassers an der Oberfläche und weil die Zuflüsse doch meist aus kühleren Berggegenden stattfänden, eine niedrigere Temperatur als die der Luft zu finden erwarten. Die höhere, von Renou gefundene Temperatur glaubt Babinet daraus erklären zu können, dafs die Sonnenstrahlen das Wasser leicht durchdringen, die am Boden des Flufsbettes in dunkle Wärme umgewandelten Strahlen aber so gut wie vollständig vom Wasser zurückgehalten werden. — Faye (2) bemerkt, dafs diese Erklärung Renou selbst nicht entgangen sei, dafs dieser vielmehr ausdrücklich bemerkt habe, dafs auch bei bedeutend höherer Temperatur der Luft, aber bewölktem Himmel, die Erwärmung des Flufswassers nur äufserst langsam, beim Hervortreten der Sonne dagegen auffallend rascher erfolge; dafs man ferner sogar dann, wenn die Temperatur der Luft niedriger stehe, wie die des Wassers, und selbst bei bedecktem Himmel eine Temperaturzunahme im Flufswasser beobachte. Dieser letzte Umstand, welchen Renou aus einem Durchdringen der Sonnenstrahlen durch die leichte Wolkendecke erklärt, scheint mehr zu Gunsten der Ansicht von Rankine (3) zu sprechen, wonach die höhere Temperatur des Flufswassers vorzugsweise durch die Reibung des Wassers an den Wänden des Flufsbettes erzeugt werden soll. Rankine bemerkt, dafs gerade im November und December, wo die Sonne am Wenigsten wirken könne, der Ueberschufs der Wasser- über die Lufttemperatur sehr merklich hervortrete. Er stellt eine Formel auf, wonach man aus dem Gefälle des Flufsbettes, aus dessen sonstiger Configuration (Querschnittsfläche, Breite, Umfang) und aus der Stromgeschwin-

(1) Diefs kann übrigens nur für sehr seicht liegende Quellen gelten, auf welche die innere Bodenwärme noch nicht einwirken kann. — (2) Compt. rend. XXXV, 5. — (3) Phil. Mag. [4] IV, 355; Instit. 1852, 313.

digkeit die Erwärmung des Wassers berechnen kann und fordert die Beobachter auf, jene Umstände neben der Wasser-, der Luft- und Bodentemperatur in ihren Registern anzumerken.

Bewegungslehre. Kräfte im Allgemeinen.

Grove (1) theilt geschichtliche und philosophische Erörterungen über die Frage mit, in wie fern die Gesammtheit der physikalischen Erscheinungen durch Bewegung der wägbaren Materie, ohne Annahme von Imponderabilien, zu erklären sei. Unter den von Grove zur Stütze seiner Ansichten angeführten Versuchen machen wir auf einen aufmerksam, in welchem es Grove gelang, mittelst 500 isolirten Elementen seiner Salpetersäurebatterie ¼ Zoll lange Funken unmittelbar aus Wasser zu ziehen.

Tyndall (2) hat kritische Bemerkungen mitgetheilt über das (im vorjähr. Berichte S. 72 von uns erwähnte) Experiment Goodman's, woraus letzterer auf die Einheit der Kräfte schlofs. Die Ablenkung der Nadel im sonnenbeschienenen Galvanometer erklärt Tyndall aus den durch das Sonnenlicht hervorgerufenen Luftströmen.

Seguin (3) hat seine in einem früheren Berichte (4) schon erwähnten Betrachtungen über die Beziehung zwischen der Cohäsion und dem Newton'schen Gravitationsgesetze fortgesetzt. — Low (5) hat Betrachtungen über Theilbarkeit der Materie mitgetheilt.

Die Oeconomie der Kräfte in der Natur.

W. Thomson (6) stellt einige allgemeinere Betrachtungen über die mechanische Wirkung des Lichtes und der strahlenden Wärme an. Nach approximativen Ermittelungen sei das mechanische Aequivalent der auf einen Quadratfufs in einer Secunde senkrecht einströmenden Sonnenwärme gleich 84 Fufspfund. Eine Maschine müsse

(1) Phil. Mag. [4] III, 311; Edinb. Phil. J. LIII, 62; Instit. 1852, 211; Arch. phys. nat. XX, 288. — (2) Phil. Mag. [4] III, 127; Arch. phys. nat. XIX, 144. — (3) Compt. rend. XXXIV, 85; auch in Pogg. Ann. LXXXVIII, 432 aus Moigno's Cosmos. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 137. — (5) Edinb. Phil. J. LIII, 348. — (6) Phil. Mag. [4] IV, 256.

Allgemeine Bewegungslehre.

gegangen sei, indem man durch willkürliche Hypothesen die 36 Coëfficienten, welche die unsprünglichen Gleichungen zwischen den aus einer Molecularverschiebung entspringenden elastischen Kräften enthalten, auf Eine reducirt habe; und zeigt, wie unter zulässigen Hypothesen eine Zurückführung auf zwei Coëfficienten möglich sei. Er behandelt dann zahlreiche Beispiele des Gleichgewichts und der Schwingungsbewegung elastischer Körper und zeigt, dafs aus den nämlichen Grundgleichungen sich auch die Gesetze der Verbreitung des Lichtes in Krystallen ableiten lassen. Lamé's Ansicht, dafs die Schwingungen der materiellen Molecule selbst die Verbreitung des Lichtes in durchsichtigen Körpern übernehmen, erscheint in Anbetracht der grofsen Geschwindigkeit des Lichtes nicht statthaft.

Umsetzung oscillatorischer Bewegungen in progressive.

Durch die in neuerer Zeit festgestellte Erfahrung, dafs durch Wärme eine äquivalente Menge mechanischer Kraft und umgekehrt durch mechanische Kraft eine äquivalente Menge von Wärme erzeugt werden kann, ist Puschl (1) bewogen worden, eine mathematische Entwickelung über die Umsetzuug oscillatorischer Bewegung in progressive unter Uebertragung einer bestimmten Menge lebendiger Kraft zu geben. Er geht von dem Gedanken aus, dafs bei dem Fortschreiten einer Transversalwelle in geradeliniger Richtung die längs dieser Linie geordneten Aethertheilchen in der Wellencurve eine Verdünnung erfahren, welche durch den Längenunterschied dieser Curve und ihrer Projection auf jene Gerade ausgedrückt ist. An einem materiellen Theilchen angelangt, giebt diese Verdünnung und der dadurch verminderte Druck zu einer Annäherung des materiellen Theilchens an den Ausgangspunkt der Wellen Veranlassung, und zugleich werden die Molecularkräfte in der Art wirksam, dafs jenes Theilchen um eine neue Gleichgewichtslage longitudinale Schwingungen vollendet. Die Fortpflanzung einer Transversalwelle zwischen zwei

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 173.

materiellen Moleculen ist nach dem Gesagten einer zwischen ihnen thätigen Anziehung gleich zu achten.

Umsetzung oscillatorischer Bewegungen in progressive.

In einer zweiten Entwickelung behandelt Puschl die progressive Bewegung, welche aus longitudinalen Bewegungen hervorgehen kann. Er findet, dafs die Wirkung einer longitudinalen Welle auf ein von ihr getroffenes ruhendes Körpertheilchen stets einem in der Richtung ihrer Fortpflanzung auf dasselbe ausgeübten Impulse äquivalent ist, dessen Intensität dem Cubus des Abstandes jenes Theilchens vom Erregungsorte der Welle umgekehrt proportional ist. Bezüglich der mathematischen Entwickelungen selbst verweisen wir auf die Abhandlung.

Gesetz der Erhaltung der Schwingungsdauer.

Petzval (1) hat den drei Differenzialgleichungen der Bewegung eines Systems von materiellen Punkten, welches gleiche Elasticität nach allen Seiten besitzt, Gleichungen, bei deren Aufstellung ein vorhergegangener Ruhezustand der Molecüle vorausgesetzt ist, allgemeinere Gleichungen substituirt, bei welchen das Mittel von permanenten Strömungen durchzogen gedacht wird. Für beide Systeme von Gleichungen hat er aus der Form der ihnen genügenden Functionen nachgewiesen, dafs, wie auch Amplitude, Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit schwingender Bewegungen des Mittels, je nach der Dichte oder unter Einwirkung sonstiger Bewegungszustände sich ändern mögen, Ein Element stets ungeändert bleibe, nämlich die Schwingungsdauer. Von diesem an sich interessanten, und auch schon von andern Mathematikern unter mannichfachen Umständen als giltig erkannten Resultate, welches Petzval mit dem Namen des Princips der Erhaltung der Oscillationsdauer belegt, hat der genannte Mathematiker (2) eine Anwendung gemacht, welche man nicht hätte erwarten dürfen. Er glaubt nämlich, die von Doppler (3) aufgestellte und nachgehends vielfach durch Experimente be-

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 134. — (2) Wien. Acad. Ber. VIII, 567. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 159.

Gesetz der Erhaltung der Schwingungsdauer.

stätigte Ansicht, dafs die Tonhöhe oder Farbe durch Bewegung der Schall- oder Lichtquelle, nach dem Beobachter zu, oder von ihm weg, modificirt werde, als mit seinem Princip unverträglich bezweifeln zu dürfen. Seine vorgebrachten Gründe können um so weniger einleuchten, als sie für den Fall einer feststehenden Schall- oder Lichtquelle und eines in Bewegung befindlichen Beobachters, zum Theil wenigstens, nicht mehr gelten können und doch die von Doppler vorausgesehene Erscheinung in diesem Falle eben so gut statt hat, wie in dem umgekehrten. Mindestens war dieses Beispiel von Petzval nicht gut gewählt, um die Vorzüge der tiefer eindringenden mathematischen Analysis vor dem in elementaren Betrachtungen sich ergehenden gesunden Menschenverstand und dem Experiment hervorzuheben. Doppler (1) vermochte ohne Schwierigkeit die Stichhaltigkeit seiner Ansicht, auch dem Petzval'schen Princip gegenüber, aufrecht zu erhalten. Ettingshausen (2) hat mit der diesem ausgezeichneten Mathematiker eigenthümlichen Schärfe das Verdienst der Petzval'schen Entwickelungen characterisirt und die Grenzen ihrer Anwendbarkeit bezeichnet.

Gleichgewicht und Bewegung starrer Körper. Reibung.

Doppler (3) hat den Reibungscoëfficienten zwischen Erde und Eisen, welcher für den Gebrauch aller zum Durchschneiden der Erde dienenden Instrumente von Interesse ist, mittelst Versuche auf horizontaler und schiefer Ebene bestimmt. Es ergab sich 0,5 im Mittel, 0,55 im Maximum in feuchter, thonhaltiger (13 pC. Wasser und im trocknen Zustand 45 pC. Thon) Erde, 0,38 im Minimum in an der Luft getrockneter, wenig thonhaltiger (6,6 pC. Wasser und im trocknen Zustande 18 pC. Thon) Erde. Diese Versuche waren mit blanker Eisenschiene angestellt. Rost vermehrte die Reibung auf 0,56; Einreiben mit Oel verminderte sie auf 0,27 und sie blieb dann selbst nach län-

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 587; IX, 217. — (2) Wien. Acad. Ber. VIII, 593; IX, 27. — (3) Wien. Acad. Ber. VIII, 457.

gerem Abreiben und Putzen der Schiene noch 0,31. — Der ältere Werth 0,197, glaubt Doppler, könne nur durch einen Druckfehler in die Wissenschaft eingeführt sein.

Als Einleitung zu einem Berichte über die Abhandlung von Yvon Villarçeau (1) über den Bau der Brückenbogen und eine Abhandlung von Carvallo (2) über die Stabilität der Gewölbe hat Poncelet (3) eine höchst interessante historische Darlegung der allmäligen Entwickelung des Problems der Gewölbe seit Coulomb's Zeiten gegeben. Die französischen und wohl auch die besseren englischen Arbeiten über die Theorie der Gewölbe sind sehr vollständig angeführt und ihrem Inhalte nach kritisch beleuchtet, so dafs die Verdienste der oben erwähnten neuen Arbeiten sich danach ermessen lassen. Theorie der Gewölbe.

Hagen (4) hat eine Untersuchung angestellt über den Druck und die Bewegung des trockenen Sandes. Der Druck auf eine Scheibe, welche die kreisförmige Oeffnung in der horizontalen Bodenfläche eines Gefäfses schliefst, ist gleich dem Gewichte des daraufstehenden Sandcylinders, vermindert um die Reibung dieses Cylinders an der umgebenden Sandmasse. Da der Cylinder der ersten, die Reibungsgröfse aber der zweiten Potenz der Höhe proportional ist, so würde mit wachsendem Niveauunterschied zwar zuerst ein Zunehmen, dann aber ein Wiederabnehmen des Druckes bemerkbar sein. Da aber der Sandcylinder nicht fest verbunden ist, so kann die Reibung des oberen Theils den Druck des unteren Theils nicht hindern. Dieser bleibt daher jenem Maximumswerthe gleich. Hagen fand ihn dem Gewichte eines mit Sand gefüllten Umdrehungsparaboloids gleich, dessen Parameter $= 4rl$, dessen Höhe $= \frac{r}{4l}$, worin r den Halbmesser der Scheibe und l eine von der Sandreibung abhängige Constante bedeutet. Je nach der verschieden- Druck und Bewegung des trockenen Sandes.

(1) Compt. rend. XXXV, 577. — (2) Compt. rend. XXXV, 636. — (3) Compt. rend. XXXV, 494. 531. — (4) Berl. Acad. Ber. 1852, 85.

Druck und Bewegung des trocknen Sandes.

artigen Ablagerung des Sandes mufste l mit verschiedenem Werthe angenommen werden; für die lockersten Schüttungen nämlich 0,154 bis 0,175; für einige Zoll Fallhöhe des Sandes 0,21 bis 0,22.

Das Ausströmen des Sandes durch die kreisförmige Oeffnung wird durch lockere Schüttung begünstigt, es ist die Höhe der Schüttung dagegen ohne Einflufs. Die ausgeflossenen Sandmassen liefsen sich am besten durch die Formel $m = k (v - x)^{\frac{5}{2}}$ ausdrücken, wo $k = 181{,}57$ und $x = 0{,}00893$, d. h. sehr nahe der Dicke eines Sandkörnchens (0,0093) gleich gefunden wurde. Da die Beobachtungen eine mittlere Geschwindigkeit des ausfliefsenden Sandes ergeben, wie man sie durch Rechnung aus der Annahme findet, dafs sich in jeder Zeiteinheit eine Sandschicht von einer gewissen verticalen Höhe aus der ganzen inneren Fläche des oben erwähnten Paraboloids ablöst, so erklärt sich hiernach, warum die durchfliefsende Sandmenge der $\frac{5}{2}$ Potenz des Radius der wirksamen Oeffnung proportional ist. Näheres Detail über Strömungen des Sandes oberhalb und unterhalb der Ausflufsöffnung findet man in der Abhandlung. — Der Sandstrahl erleidet eine Contraction und das Verhältnifs der Oeffnung zum kleinsten Querschnitt, nämlich 1 : 0,65, giebt einen ganz ähnlichen Contractionscoëfficienten, wie bei dem Ausflufs tropfbarer Flüssigkeiten durch Oeffnungen in dünner Wand.

Mechanische Eigenschaften der Stahlfedern.

Von Combes (1) ist ein ausführlicher Auszug aus einer Arbeit von Phillips über die mechanishen Eigenschaften der in der Construction der Eisenbahnwagen angewendeten Stahlfedern erschienen.

Methode, die Schwingungen von Stäben zu zählen.

Montigny (2) hat in einer etwas weitschweifigen Auseinandersetzung eine von ihm angewendete Methode bekannt gemacht, die Schwingungszahl elastischer Stäbe zu bestimmen. Der Stab wird mit dem einen Ende zwischen zwei

(1) Compt. rend. XXXIV, 226; die ausführliche Arbeit von Phillips in Ann. min. [5] 1, 195. — (2) Instit. 1852, 216; aus Bull. de l'acad. de Bruxelles XIX, part. I, 227 in Pogg. Ann. LXXXIX, 102.

Metallstückchen über dem Centrum einer um eine verticale Axe rotirenden Holzscheibe eingeklemmt, und durch ein Hindernifs, gegen welches er bei jeder Umdrehung der Scheibe einmal mit seinem anderen Ende stöfst, in Transversalschwingungen versetzt. Ein deutliches Bild des Stabes empfängt der Beobachter nur an den Stellen, an welchen die Geschwindigkeit der Transversalschwingung im Maximum der Umdrehungsgeschwindigkeit entgegengesetzt ist und dieselbe aufhebt, so dafs hier der Stab zu ruhen scheint. Zwischen zwei solchen Lagen des Stabes verfliefst die Zeit einer vollen Schwingung. Multiplicirt man daher die Anzahl solcher, auf einem vollen Umkreis erhaltener Bilder mit der Anzahl der Umdrehungen in einer Secunde, so erhält man die Anzahl der Schwingungen in der Zeiteinheit. Indem Montigny bei sehr verschiedener Rotationsgeschwindigkeit, aber unter sonst gleichen Umständen, immer die nämlichen Schwingungszahlen erhielt, überzeugte er sich, dafs der von der Umdrehung herrührende Luftwiderstand keinen Einflufs auf die Schwingungsdauer des Stabes äufsert. — Bekanntlich verhalten sich, nach der Theorie der Stabschwingungen, die Schwingungszahlen umgekehrt wie die Quadrate der Länge und direct wie die Dicken der Stäbe. Diese Gesetze fand Montigny in zahlreichen Versuchen nach seiner Methode bestätigt, und er glaubt defshalb, dafs die Abweichungen, welche Baudrimont (1) in ähnlichen Untersuchungen fand, nicht sowohl in der Natur der Sache, als in Nebenumständen begründet seien.

Methode, die Schwingungen von Stäben zu zählen.

Montigny ist der Ansicht, dafs seine Methode Genauigkeit genug besitze, um selbst zur Vergleichung der Elasticitätsgröfsen verschiedener Substanzen zu dienen. Er giebt ferner noch an, wie man sie zur Messung der Schwingungszahlen von Saiten gebrauchen könne, wenn man ein Monochord so rotiren lasse, dafs der Punkt, wo die Saite auf dem Stege aufliegt, gerade in die Verlängerung der Rotationsaxe falle.

(1) Jahresber. f. 1850, 83; f. 1851, 81.

Ueber Abweichung der Geschosse.

Magnus (1) hat eine Abhandlung veröffentlicht über die Ursache der Abweichung runder und länglicher Geschosse. Was die ersteren betrifft, so ist vor Allem zu bemerken, dafs die Resultante des Druckes der treibenden Gase meist nicht durch den Schwerpunkt geht und darum neben der Translationsbewegung noch eine Rotation der Geschosse eingeleitet wird. Die rotirende Kugel reifst eine umgebende Luftschichte im Wirbel mit herum, so dafs auf der Seite, auf welcher die Drehungs- mit der Fortpflanzungsbewegung in einerlei Sinn geht, zwei entgegengesetzte Luftströmungen sich stauen, auf der anderen Seite der Kugel dagegen die gleichgerichteten Ströme in ihrer Geschwindigkeit sich unterstützen müssen. Die Centrifugalkraft strebt die Lufttheilchen von der Kugel zu entfernen, und zwar auf der rückwärts schwingenden Hälfte mit gröfserer Energie, als auf der entgegengesetzten Seite der Kugel, welche sich in dem Sinne der Translation dreht. Von dieser Seite wird daher dem Geschofs ein überwiegender Druck gegeben und dasselbe aus der Bahn nach der entgegengesetzten Seite abgelenkt. — Rotirt die Kugel während ihrer fortschreitenden Bewegung so, dafs die Drehungsaxe sich stets in der Hauptnormale der Flugbahn befindet, und nennt man die Bewegung der Kugel, wenn der vorangehende Theil derselben sich von Links nach Rechts in Bezug auf den hinter dem Geschütz befindlichen Beobachter dreht, eine rechtsdrehende, so wird bei dieser das Geschofs nach Rechts, bei der linksdrehenden Bewegung dagegen nach Links abweichen. — Ist die Drehungsaxe des Geschosses stets senkrecht gegen die Ebene der Bahn, so findet anstatt der seitlichen nunmehr eine unter oder über die Tangente der Flugbahn gerichtete Abweichung statt, je nachdem die obere oder die untere Seite der Kugel sich im Sinne der Translationsbewegung dreht. — Nur wenn die Drehungsaxe

(1) Ueber die Abweichung der Geschosse, von G. Magnus, Berlin 1852; Pogg. Ann. LXXXVIII, 1; im Ausz. Instit. 1853, 126.

stets Tangente der Flugbahn wäre, würde gar keine Abweichung in Folge der Rotation stattfinden. Ueber Abweichung der Geschosse.

Die hier vorgetragene Ansicht hat Magnus keineswegs in hypothetischer Weise aufgestellt, sondern dieselbe vielmehr auf eine Reihe sinnreicher und schlagender Experimente gegründet. Gegen einen Cylinder, welcher um seine eigene vertical gerichtete Axe oder um eine ihr parallele benachbarte Linie etwas excentrisch rotirte, wurde aus einem Centrifugalgebläse ein horizontaler bandförmiger Luftstrom von etwas gröfserer Breite als der Cylinder gerichtet und sodann die Stellung beobachtet, welche äufserst bewegliche Windfahnen annahmen, die in der Nähe des Cylinders aufgestellt waren. Wenn der Cylinder ruhte, zeigten die Fahnen beiderseits einfach die Richtung des Luftstromes an. Sobald aber der Cylinder rotirte, und zwar so rasch, dafs die Bewegung, welche die Luft durch die Rotation erhielt, nicht viel geringer war, als die des Stromes, so wurde die Fahne auf der Seite, auf welcher beide Bewegungen in gleichem Sinne stattfanden, stark gegen den Cylinder bewegt, die Fahne auf der anderen Seite wurde weggedrückt. Es war folglich auf jener Seite ein geringerer, auf dieser ein gröfserer Luftdruck vorhanden.

Um zu zeigen, dafs der auf diese Weise nachgewiesene Unterschied im Luftdruck in der That hinreiche, um eine merkliche Abweichung zu erzeugen, liefs Magnus den Luftstrom gegen einen leichten, hohlgearbeiteten Messingcylinder wirken, welcher am Ende des Wagebalkens einer empfindlichen Drehwage aufgehängt war. Blies der Luftstrom gegen den ruhenden Cylinder, oder rotirte der Cylinder, ohne dafs ihn ein Luftstrom traf, so beharrte der Wagebalken der Drehwage in seiner anfänglichen Lage. Dagegen wurde der rotirende Cylinder durch den Luftstrom sogleich aus seiner Stelle getrieben, und zwar nach der Seite hin, auf welcher Drehung und Strom in gleichem Sinne gerichtet waren. Wenn man durch Drehung des Centrifugalgebläses den Strom dem Cylinder folgen liefs,

Ueber Abweichung der Geschosse.

so konnte man ihn im Kreise herumtreiben; eine im Anfang absichtlich angebrachte entgegengesetzte Bewegung konnte allein durch die Wirkung des Stromes aufgehoben und in diejenige umgewandelt werden, welche die oben mitgetheilten Betrachtungen verlangen.

Die Abweichung länglicher Geschosse (Spitzkugeln), welche aus gezogenen Geschützläufen abgefeuert werden, findet erfahrungsmäfsig immer nach der rechten Seite hin statt, und zwar, wie Magnus bemerkt, darum, weil die Schraubengänge in den gezogenen Läufen immer rechtsgewundene sind. Links gewundene würden den entgegengesetzten Effect haben. Eine aufmerksame Beobachtung solcher Geschosse, welche mit so geringer Kraft abgefeuert wurden, dafs sie auf ihrer Bahn mit den Augen verfolgt werden konnten, lehrte, dafs die Spitze des im hinteren Theil cylindrischen, im vorderen Theile konischen Geschosses auf der absteigenden Hälfte der Flugbahn etwas höher lag, als der Richtung der Tangente entsprach, und dabei etwas nach Rechts abwich. Wäre hier die nämliche Ursache der Ablenkung wirksam, wie bei den runden Geschossen, so hätte die Abweichung die entgegengesetzte der beobachteten sein müssen.

Zur Erklärung der Abweichung länglicher Geschosse geht Magnus von Versuchen aus, bei welchen er die Spitzkugel innerhalb dreier Ringe, ähnlich dem Sphäroïd im Bohnenberger'schen Apparat (1), also mit ganz freier Axe rotiren läfst. Damit die Axe des Geschosses ihrer anfänglichen Richtung parallel bleibe, mufs der Schwerpunkt des Körpers und der Ringe in den gemeinschaftlichen Mittelpunkt der letzteren fallen. In diesem Falle ist die Axe des rotirenden Körpers nicht leicht aus ihrer Lage zu bringen. Ist diese gegen den Horizont geneigt und es wirkt eine Kraft aufserhalb des Schwerpunktes auf sie ein, so bewegt sich die Axe keineswegs in der Ebene dieser

(1) Gilbert's Annalen LX, 60.

Kraft, sondern in einer Kegelfläche, indem sie ihre Bewegung rechtwinklig gegen jene Ebene beginnt.

Ueber Abweichung der Geschosse.

Die Präcisirung der einzelnen Fälle, wie sie zur Erklärung des Phänomens der Abweichung länglicher Geschosse erfordert wird, läfst sich nicht kürzer geben, als diefs von Magnus in folgenden Worten geschehen ist. Denkt man sich das spitze Ende der Rotationsaxe von dem Beobachter abgewendet und an diesem Ende die Kraft wirkend, so bewegt sich die Spitze zunächst nach der Rechten oder nach der Linken des Beobachters, je nachdem die Kraft von Unten nach Oben oder von Oben nach Unten wirkt, vorausgesetzt, dafs die Rotation in dem Sinne erfolgt, wie die Drehung der Zeiger an der Uhr. Geht die Rotation umgekehrt, oder versetzt man bei dem ersteren Drehungszustand die Kraft an das hintere, stumpfe Ende des rotirenden Körpers, so wird die Anfangsbewegung der Axe die umgekehrte.

Magnus giebt nun weiter an, dafs die gegen die untere Seite des Geschosses wirkende Resultante des Luftdrucks, welcher durch die Translationsbewegung entsteht, zwar durch die Axe, aber nicht durch den Schwerpunkt gehe, vielmehr etwas vor demselben angreife. Dadurch werde die Spitze zwar zunächst gehoben, in Folge hiervon entstehe aber eine Abweichung nach Rechts. Sobald diese Bewegung angefangen habe, sei die Ebene, welche durch die Richtung des Widerstandes, d. h. die Tangente der Flugbahn und durch die Axe des Geschosses gehe, nicht mehr vertical, und mit zunehmender Abweichung der Spitze nehme die Neigung dieser Ebene gegen den Horizont immer mehr zu. Da nun aber nach dem Obigen die Spitze sich immer senkrecht gegen diese Ebene bewegt, so mufs sie sich endlich senken, wie diefs der unmittelbaren Beobachtung entspricht.

Auch die über die Abweichung länglicher Geschosse entwickelte Ansicht hat sich Magnus an der Hand vergleichender Experimente gebildet. Auf den zwischen den

Ueber Abweichung der Geschosse.

Ringen rotirenden, einerseits zugespitzten Cylinder liefs er einen Luftstrom wirken, welcher aus einem durch einen Blasebalg gespeisten Behälter durch 484 feine Oeffnungen hervordrang, die auf einem Quadrat von 3 Zoll Seite gleichmäfsig vertheilt waren. Die Abweichung und Senkung der Spitze trat ganz den oben entwickelten Sätzen gemäfs ein, wie bei einem länglichen Geschosse.

In einem besonderen Anhang zu seiner Arbeit macht Magnus auf eine eigenthümliche Erscheinung bei rotirenden Körpern aufmerksam. Sie besteht darin, dafs die Rotationsaxe ihr Beharrungsvermögen verliert und leicht beweglich wird, wenn man im Bohnenberger'schen Apparat den mittleren Ring festhält, oder, was auf dasselbe hinausläuft, einen Apparat mit zwei Ringen construirt, deren äufserer feststeht. Magnus schliefst aus dieser Beobachtung, dafs die seitherige Erklärung des Beharrungsvermögens frei rotirender Axen, nämlich allein aus der Trägheit der bewegten Masse, unzureichend sei. Bezüglich einer instructiven Abänderung des Versuchs müssen wir, da eine Beschreibung ohne Figur zu viel Raum erfordern würde, auf die Abhandlung selbst verweisen. Wir bemerken nur, dafs Magnus damit die zwei Hälften des rotirenden Körpers sich in entgegengesetztem Sinne drehen lassen konnte, und dafs in diesem Falle bei gleicher Drehungsgeschwindigkeit die Rotationsaxe auch dann leicht beweglich erschien, wenn die drei Ringe oder der Apparat, welcher sie ersetzte, frei gelassen wurde. Je gröfser der Unterschied der Geschwindigkeiten wird, um so mehr nimmt die Unveränderlichkeit der Axe zu.

Uebrigens bemerkt Magnus, dafs eine Bewegung der Rotationsaxe immer bei der Einwirkung einer Kraft erfolge, welche durch diese Axe, aber nicht durch den Schwerpunkt gehe; nur sei diese Bewegung, wenn der Körper sehr schnell rotire, aufserordentlich gering, nicht blofs im Verhältnifs zur Rotationsbewegung, sondern auch relativ zu der Bewegung, in welche die Axe versetzt worden wäre, wenn

dieselbe Kraft eingewirkt hätte, ohne dafs der Körper rotirte.

Gleichgewicht und Bewegung tropfbarflüssiger Körper.

Challis (1) hat seine mathematischen Entwickelungen der ersten Grundzüge der Hydrodynamik fortgesetzt (2). Caligny (3) hat in einigen kurzen Notizen Resultate seiner Untersuchung über Wirbel- und Wellenbewegung mitgetheilt.

Bewegung und Druck des Blutes.

Die im vorjährigen Berichte besprochenen Untersuchungen E. H. Weber's über Wellenbewegung in elastischen Röhren und über den Umlauf des Blutes (4) haben Volkmann (5) Veranlassung gegeben, die in seinem Werke über Hämodynamik aufgestellten Sätze, welche Weber angegriffen hatte, zu vertheidigen. Die Discussion dreht sich hauptsächlich um drei Differenzpuncte : 1) Ist Volkmann der Ansicht, dafs das Blut auch in den weiteren Theilen der Gefäfse schon einen merklichen Widerstand erfahre, dieser also keineswegs fast ausschliefslich auf Rechnung der Capillaren zu setzen sei; 2) bestreitet Volkmann die Ansicht Weber's, dafs die Herzbewegung keinen Druck in den Gefäfsen erzeuge, sondern der vorhandene Gesammtdruck lediglich von der im ganzen Kreislauf zu einer gewissen Zeit vorhandenen Blutmenge abhängig sei; 3) behauptet Volkmann, dafs die Pulswellen allein die Fortschaffung des Blutes in den Gefäfsen besorgen, und keineswegs noch eine von der Wellenbewegung unabhängige Strömung, bedingt durch das Uebergewicht des Druckes im Arteriensystem gegen den Druck im Venensystem, existire.

Nachdem Volkmann in einer ausführlichen Kritik die von Weber angezogene Autorität Young's beseitigt, führt er zur Stütze von Nr. 1 das Resultat seiner unmittelbar

(1) Phil. Mag. [4] IV, 438. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 83. — (3) Instit. 1852, 13; Compt. rend. XXXIV, 360. — (4) Jahresber. f. 1851, 87. — (5) Müller's Archiv für Anatomie und Physiologie, 1852, Heft III, 287.

Bewegung und Druck des Blutes. am Kreislauf angestellten Messungen an, welche an den Enden einer 900^{mm} langen Strecke einer Carotis eine Druckdifferenz gleich einer 8,6 Zoll hohen Blutsäule gaben. Zu Nr. 2 bemerkt Volkmann, dafs zwar der statische Druck des Blutes durch das Herz nicht vermehrt, aber der ganze, durch die Bewegung erzeugte Widerstandsdruck zugefügt werde. Dieser Schlufs wird unterstützt durch Erfahrungen, nach welchen bei Durchschneidung der *nervi vagi*, oder bei Einspritzung von Digitalisinfusum, mit vermehrter Pulsschnelle eine ganz plötzliche Erhöhung des Blutdruckes beobachtet wurde. Bezüglich des dritten Punktes macht Volkmann darauf aufmerksam, dafs der höhere Druck im Arteriensystem, insofern er zur Ueberwindung der Widerstände diene, keine Geschwindigkeit erzeuge, von ihm also die von Weber angenommene Strömung nicht eingeleitet werden könne. Da aber Wellenstöfse nach Weber's eigenen Versuchen und Schlüssen zur Fortschaffung einer flüssigen Masse in elastischen Röhren geeignet seien, da ferner in der Zwischenzeit von einem Pulsschlag zum andern die ganze Welle durch das Gefäfssystem gehe, also alles Blut, welches die Herzkammer ausgestofsen hatte, zum Vorhofe zurückgebracht sei, so könne man nicht nur die Fortschaffung des Blutes auf Rechnung der Pulsbewegung setzen, sondern dürfe gar keine andere daneben wirkende Ursache mehr annehmen.

Theorie hydraulischer Maschinen. Porro (1) hat eine allgemeine Theorie hydraulischer Maschinen entwickelt, deren Schlufssätze hier mitzutheilen der Raum nicht gestattet. Wir bemerken nur, dafs er bezüglich der vortheilhaftesten Form der Schaufeln an Wasserrädern, sowohl für die Aufnahme des Stofses der Flüssigkeit, als für das Wiederausgiefsen derselben, zu neuen Resultaten gelangt ist. Ein nach dieser Theorie construirtes Wasserrad, sagt Porro, kann sowohl als oberschlägiges wie als unterschlägiges Rad gebraucht werden, es kann mit

(1) Compt. rend. XXXIV, 172.

Theorie hydraulischer Maschinen.

gleichem Vortheil durch tropfbare oder durch elastische Flüssigkeiten bewegt werden; es kann in negativem Sinne, d. h. durch eine fremde Kraft bewegt, als Wasserheb- oder Ventilationsapparat dienen, es bildet die beste Form eines rotirenden Dampfrades und ist bei dem gröfsten, wie bei dem geringsten Gefälle mit den kleinsten Anlagekosten herzustellen — in der That viele empfehlenswerthe Eigenschaften. — L. D. Girard (1) hat neue Versuche mit seiner hydropneumatischen Turbine (2) mitgetheilt.

Gleichgewicht und Bewegung gasförmiger Körper. Vollkommnes Vacuum.

Regnault hatte in seinen hygrometrischen Studien (3) eine Methode angegeben, unter der Glocke der Luftpumpe eine bedeutende Annäherung an ein vollkommenes Vacuum zu erhalten. Sie besteht darin, dafs man in einen Glasballon von 20 bis 25 Liter Gehalt, welcher mit der Luftpumpe verbunden werden kann, 40 bis 50 Grm. concentrirter Schwefelsäure in eine Glaskugel eingeschmolzen und ferner etwa 2 bis 3 Grm. Wasser einbringt und dann so lange auspumpt, bis das Wasser verschwunden ist. Man schliefst alsdann ab und zerbricht durch Bewegung des Ballons die Glaskugel, welche die Schwefelsäure enthält. Das Vacuum im Ballon wird so gut wie vollständig, und wenn man ihn durch luftleer gemachte Röhren mit dem gleichfalls ausgepumpten Raume, worin das Vacuum eigentlich dargestellt werden soll, in Verbindung setzt, so erreicht man seinen Zweck mit einer oder zwei solchen Operationen um so vollständiger, je kleiner der letztgedachte Raum im Verhältnifs zu demjenigen des Ballons ist.

Andrews (4) giebt nun eine Methode an, welche mit weniger Umständen ein fast vollkommenes Vacuum unter der gewöhnlichen Glocke der Luftpumpe darzustellen gestattet, ohne dafs die Luftpumpe selbst weiter als auf 0,3 Zoll Manometerdruck verdünnt, wofern sie nur so be-

(1) Compt. rend. XXXIV, 294. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 102; f. 1851, 111. — (3) Ann. ch. phys. [3] XV, 190. — (4) Phil. Mag. [4] III, 104; Chem. Soc. Qu. J. V, 189; Pogg. Ann. LXXXVIII, 309.

Vollkommnes Vacuum.

schaffen ist, den einmal hergestellten Verdünnungsgrad längere Zeit unverändert zu behaupten. Man bringt unter der Glocke zwei offene Gefäfse übereinander an, das untere mit concentrirter Schwefelsäure gefüllt, das obere mit einer dünnen Schichte von Kalilauge versehen, welche kurz zuvor durch Sieden concentrirt wurde. Die Schwefelsäure mufs hinreichen, die Kalilösung vollkommen auszutrocknen, sie mufs indessen keine gröfsere Oberfläche darbieten, als nöthig ist, jene Austrocknung in 5 bis 6 Stunden zu bewirken. Man pumpt alsdann bis auf etwa 0,4 Zoll Druck aus, läfst hierauf möglichst reines Kohlensäuregas zutreten, welches schon vorher einige Zeit das Röhrensystem durchströmte, pumpt dann wieder aus und wiederholt, wenn man die äufserste Verdünnung erreichen will, die Operation noch ein- oder zweimal. Die zurückbleibende Kohlensäure wird dann von der Kalilauge, der Wasserdampf von der Schwefelsäure aufgesogen. Andrews beobachtete bei einem derartigen Experiment nach Verlauf von etwa 3 Stunden nur noch 0,02 Zoll Druck, nach 36 Stunden war nicht der geringste Niveauunterschied am Manometer mehr wahrnehmbar, obgleich jedesmal nur auf 0,4 Zoll Druck ausgepumpt worden war. Die theoretisch berechnete Verdünnung betrug nach Andrews $\frac{1}{135 \cdot 000}$ im Volum, oder $\frac{1}{4500}$ Zoll Manometerdruck.

Fontaine (1) scheint fast unmittelbar nach Andrews auf den nämlichen Gedanken gekommen zu sein, Kohlensäure zur Herstellung eines vollkommenen Vacuums anzuwenden.

Theorie der Elasticität der Gase.

Waterstone (2) hat die Gesetze der Wärme und Elasticität der Gase aus der Annahme von Schwingungsbewegung der materiellen Theilchen hergeleitet. Die lebendige Kraft der Bewegung aller Theilchen macht die in einem

(1) Compt. rend. XXXIV, 408; Dingl. pol. J. CXXIV, 285. — (2) Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 6.

Gasvolum enthaltene Wärmemenge aus. Die Elasticität ist dem Quadrat der Schwingungsgeschwindigkeit und der Anzahl der in einem gegebenen Volum enthaltenen Theilchen proportional. Diese Elasticität ist zugleich das Maſs der Temperatur, wenn man dieſs von 291° unter Null an rechnet. Die Erwärmung oder Abkühlung durch Compression oder Ausdehnung, sowie die Gesetze der Diffusion findet Waterstone in Uebereinstimmung mit seiner Theorie. Theorie der Elasticität der Gase.

Avogadro (1) hat Betrachtungen über die Schlüsse angestellt, welche man aus Regnault's (2) Beobachtungen über das Verhältniſs von Druck und Volum des Wasserstoffgases, der atmosphärischen Luft, des Stickstoffgases nnd der Kohlensäure ziehen kann. Bezeichnet r den Druck in Metern Quecksilber, m die Dichte des Gases, die bei dem Druck von 1 Meter Quecksilber als Einheit genommen, so müſste $\frac{r}{m}$ nach dem Mariotte'schen Gesetze für jeden Druck = 1 bleiben. Dieser Quotient wächst aber mit zunehmendem Druck bei dem Wasserstoffgas; er nimmt dagegen ab bei den drei anderen Luftarten, und zwar entschieden am Stärksten bei der Kohlensäure. Es liegt hiernach nahe, an eine Annäherung an den Condensationszustand zu denken, wenn auch dieser Zustand selbst für atmosphärische Luft und Stickstoffgas noch nicht herbeigeführt werden konnte. Allein für das Wasserstoffgas würde hiernach ein mehr als vollkommener Gaszustand herauskommen, eine an sich unklare Vorstellung. Avogadro bemerkt, es sei eine weit verständlichere Auslegung, anzunehmen, daſs die Abstoſsung der Gastheilchen überhaupt in stärkerem Verhältniſs wachse, als das Mariotte'sche Gesetz verlange, daſs dieses Gesetz für alle Gase nur eine annähernde, für gewisse Druck- und Temperaturverhältnisse zutreffende Zusammendrückbarkeit der Gase.

(1) Arch. ph. nat. XX, 126 aus den Mém. de l'Academ. des scienc. de Turin [2] XIII; im Ausz. Instit. 1853, 29. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 136.

Zusammendrückbarkeit der Gase.

Giltigkeit habe, und dafs jene stärkere Abstofsung nur erst in einem gewissen Abstande vom Condensationspunkte durch entgegengesetzte Wirkungen aufgehoben werde. Wenn das Mariotte'sche Gesetz bis zu den geringsten Dichten giltig bleiben solle, so würde daraus noch eine proportionale Abstofsung der Molecüle bei beträchtlichem Abstande derselben folgen, während doch die Molecularkräfte nach allen Erfahrungen der Physik in jeder endlichen Entfernung unwirksam werden.

An die Stelle der von Regnault (1) zur Darstellung seiner experimentellen Resultate vorgeschlagenen Interpolationsformel setzt Avogadro einen aus zwei Gliedern bestehenden Ausdruck. Das erste Glied giebt Werthe für den Quotienten $\frac{r}{m}$, welche mit dem Drucke anwachsen, das zweite Glied tritt erst von dem Punkte an, wo die Condensationswirkung beginnt sich geltend zu machen, mit einem reellen Werthe in die Formel ein. Die in beide Glieder eingehenden Coëfficienten gelten nur für eine bestimmte Temperatur, und zwar hat Avogadro sie für die Temperatur von 3° oder 4° berechnet, bei welcher Regnault seine Versuche angestellt hat.

Das erste Glied hat die Gestalt $m = a^{\sqrt[3]{\frac{r}{m} - 1}}$, woraus $\frac{r}{m} - 1 = \frac{(\log m)^3}{(\log a)^3}$ folgt. Hiernach ist der Druck gleich Null, nicht, wie das Mariotte'sche Gesetz $\left\{\frac{r}{m} - 1 = 0\right\}$ verlangt, erst dann, wenn die Dichte Null ist, sondern für $m = \frac{1}{a}$. Für die angegebene Temperatur ergiebt sich aus Regnault's Versuchen $a = 9735{,}32$, also $\frac{r}{m} - 1 = 0{,}015762\ (\log m)^3$.

Die Grenze, bei welcher die Werthe von $\frac{r}{m}$ anfangen, kleiner zu werden, als aus vorstehender Formel folgt, liegt

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 186.

für das Wasserstoffgas bei m = 2, für das Stickstoffgas bei m = 1,25, für das Sauerstoffgas bei m = 1, für die Kohlensäure bei m = $\frac{1}{4}$. Diese Werthe hat man für A in das zweite Glied C $(m - A)^{\frac{9}{8}}$ der vollständigen Formel einzusetzen. Der Werth von C ist von der Natur des Gases abhängig und mit der Temperatur veränderlich. Die vollständigen Formeln für die genannten vier Gase sind demnach die folgenden : Zusammendrückbarkeit der Gase.

für Wasserstoffgas $\frac{r}{m} - 1 = 0{,}015762\ (\log m)^3 - 0{,}00088465\ (m - 2)^{\frac{9}{8}}$

für Stickstoffgas $\frac{r}{m} - 1 = 0{,}015762\ (\log m)^3 - 0{,}0017573\ (m - 1{,}5)^{\frac{9}{8}}$

für Sauerstoffgas $\frac{r}{m} - 1 = 0{,}015762\ (\log m)^3 - 0{,}003538\ (m - 1)^{\frac{9}{8}}$

für Kohlensäure $\frac{r}{\mu} - 1 = 0{,}015762\ (\log \mu)^3 - 0{,}0074716\ (\mu - 0{,}25)^{\frac{9}{8}}$

Für die Kohlensäure ist auch das positive Glied der Formel modificirt, weil dieser Körper bei einem Meter Quecksilberdruck noch nicht als vollständiges Gas sich verhält. Es ist μ = 1,0053 m gesetzt, wo m die nämliche Bedeutung hat, wie in den andern Formeln. — Die vier Ausdrücke geben für die Gase Maxima des Druckes, über welche hinaus Verdichtung zu einer tropfbaren Flüssigkeit, also eine Abnahme der Gasdichte eintritt; diese Werthe, welche für die Temperatur von 3 oder 4° gelten, sind die folgenden :

	Dichte	Druck in Metern Quecksilber
Wasserstoffgas	357	217
Stickstoffgas	181	104
Sauerstoffgas	91	51
Kohlensäure	44	24

Als Einheit der Dichte ist diejenige bei einem Quecksilberdruck von 1 Meter angenommen.

Dirichlet (1) hat aus Grundgleichungen der Hydrodynamik die Bewegung der Flüssigkeit abgeleitet, wie sie eintritt, wenn in einer unbegrenzten bewegten flüssigen Masse Bewegung im widerstehenden Mittel.

(1) Berl. Acad. Ber. 1852, 12.

Bewegung im widerstehenden Mittel.

ein starrer unbewegter Körper von kugelförmiger Gestalt Widerstand leistet. Das Problem hat gleiches Resultat mit demjenigen, bei welchem die Flüssigkeit ruhend und die Kugel bewegt gedacht würde. Dirichlet findet, dafs die Kugel unter Einwirkung einer nach Richtung und Intensität beliebig veränderlichen beschleunigenden Kraft sich im widerstehenden Mittel gerade so bewegt, wie sie sich im leeren Raum bewegen würde, wenn die Kraft jeden Augenblick mit Beibehaltung der Richtung im Verhältnifs von $2\varrho' + \varrho$ zu $2\varrho'$ verkleinert würde, worin ϱ die Dichte der Flüssigkeit und ϱ' die mittlere Dichte der Kugel bedeutet. Der Druck gegen die Oberfläche des bewegten Körpers ist allein von der in jedem Augenblicke wirkenden beschleunigenden Kraft abhängig und nicht von der Geschwindigkeit des bewegten Körpers. Die Bewegung der Kugel geht augenblicklich in eine geradelinige und gleichförmige über, sobald die beschleunigende Kraft zu wirken aufhört. — Auch die Gestalt der Curven, welche die bewegten Wassertheilchen beschreiben, hat Dirichlet aus seinen Entwickelungen abgeleitet.

Gestalt von Gasströmen.

Sondhaufs (1) hat die Form der aus kreisförmigen Oeffnungen in dünner Wand austretenden Gasströme studirt, indem er den Rauch einer Cigarre mit der ausströmenden Luft sich mischen liefs. Er fand grofse Aehnlichkeit mit dem Verhalten von Wasserstrahlen. Die zunächst der Ausflufsöffnung beobachtete Contraction kann insofern nicht als eine reine Analogie zu dem nämlichen Phänomen bei tropfbar-flüssigen Körpern gelten, als der Druck der umgebenden Luft für sich schon eine derartige Verengung des Querschnittes eines Gasstroms zu erzeugen geeignet ist.

Der Rauchstrom breitete sich bei senkrechtem Anprallen gegen eine Platte zu einer concaven, ebenen oder convexen Fläche aus, je nach dem Abstand der Platte

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 58.

von der Ausflufsöffnung. Zwei direct gegeneinander gerichtete Rauchströme breiteten sich an dem Punkt des Zusammentreffens zu einer Scheibe aus. Sie lenkten sich von ihrer geraden Richtung ab, wenn sie nicht central gegeneinander gerichtet waren. Gestalt von Gasströmen.

Am Schlusse seiner Arbeit beschreibt Sondhaufs noch eine einfache Vorrichtung zur Anstellung des bekannten Hachette'schen Versuchs.

Physik der Erde. Mittlere Dichte der Erde.

In einem Auszug aus seiner, in den Verhandlungen der mathematisch-physikalischen Classe der königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Leipzig erschienenen Abhandlung beschreibt F. Reich (1) die Abänderungen, welche er an der von Cavendish, Baily (2) und ihm selbst angewendeten Methode zur Bestimmung der mittleren Dichte der Erde angebracht hat, um das Resultat zuverlässiger zu machen. In seiner früheren Untersuchung hatte Reich 5,45 gefunden, fast genau wie Cavendish. Baily's weit zahlreichere Beobachtungen ergaben 5,66. Durch eine zweckmäfsigere Berechnungsmethode seiner früheren Beobachtungsmethode brachte Reich sein Resultat auf 5,49; dagegen ist er der Meinung, dafs bei Baily's Beobachtungen eine Correction nicht ganz richtig bestimmt und der Endwerth darum zu grofs gefunden worden sei. Baily fand nämlich die mittlere Dichte der Erde aus den Versuchen mit:

2,5 zölligen Bleikugeln		5,595	2 zölligen Zinkkugeln		5,666
2	„ „	5,684	2	„ Glaskugeln	5,768
2,5	„ hohlen Kupferkugeln	5,658	2	„ Elfenbeinkugeln	5,775
1,5	„ Platinkugeln	5,627	dem kupfernen Arm allein		6,024

Abgesehen von einer unbeträchtlichen Abweichung bei den Platinkugeln fiel das Resultat um so gröfser aus, je leichter die Kugeln waren.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 189; Phil. Mag. [4] V, 153; im Ausz. Arch. phys. nat. XX, 137; Sill. Am. J. [2] XIV, 98; das Endresultat wurde schon in dem Jahresber. f. 1851, 92 mitgetheilt. — (2) Pogg. Ann. LVII, 453.

Mittlere Dichte der Erde.

Reich umgab das Gehäuse, worin die (aus Zinn mit 10 pC. Wismuth und etwas Blei bestehenden) 484,19 Grm. schweren Kugeln aufgestellt waren, nach dem schon von Baily befolgten Vorschlage von Forbes, mit einer Metallbekleidung, und erhielt dadurch unvergleichbar sicherere Beobachtungen. Er läfst es dahin gestellt, ob die verminderte Empfindlichkeit des Gehäuses gegen Temperatureinflüsse, oder die Beseitigung jeder Spur von Electricitätsentwicklung die Ursache der Verbesserung sei. — Um den Einflufs der anziehenden Kraft der Träger zu vermeiden, brachte Reich die 45031 Grm. schweren Bleimassen auf eine Art Drehscheibe, welche die Kugel und das Gehäuse umgab. Wenn man die Masse abwechselnd von der einen oder anderen Seite auf die Kugel wirken liefs, änderte kein anderer Körper seine Anziehung auf die Kugel. Eine erste Versuchsreihe wurde mit einem $0^{mm},5$ dicken und 2270^{mm} langen Kupferdrahte, eine zweite Reihe mit einem $0^{mm},4$ dicken und 620^{mm} langen Kupferdrahte, die dritte Reihe mit einem bifilaren Eisendrahte unten von $4^{mm},2$, oben von 5^{mm} Abstand und 2270^{mm} lang angestellt.

Reich erhielt die folgenden Mittelwerthe, jedesmal aus 24 Einzelversuchen:

	Erste Reihe	Zweite Reihe	Dritte Reihe	Mittel
Mittlere Dichte	5,5519	5,6173	5,5910	5,5832
Wahrscheinl. Fehler	0,0152	0,0181	0,0169	0,0149

Durch vergleichende Versuche mit Wismuth und Eisenkugeln überzeugte sich Reich, dafs die magnetische Einwirkung auf das Eisen die Resultate der Versuche trüben kann, dafs aber der Einflufs diamagnetischer Körper ein für die Beobachtung völlig verschwindender ist.

Abplattung der Erde.

Hennessy (1) hat gezeigt, dafs die Ansicht Derjenigen, welche die Abplattung der Erde als eine Wirkung der Gewässer auf dem ursprünglich starren Planeten ansehen, zu einem unrichtigen Werthe des Abplattungsverhältnisses,

(1) Instit. 1852, 380.

nämlich zu $1/_{404}$, führe, während die Beobachtung doch $1/_{300}$ ergeben habe.

Der Foucault'sche Versuch, die Drehung der Erde anschaulich zu machen, welchem wir im vorjährigen Berichte (1), des allgemeinen Interesses wegen, welches er erweckte, eine ausführliche Berichterstattung gewidmet hatten, ist auch im Jahr 1852 noch Gegenstand mannichfacher Discussion geworden. Namentlich sind zahlreiche Vorschläge gemacht worden, mittelst anderer, zum Theil compendiöserer Apparate, als das ursprünglich vorgeschlagene lange Fadenpendel, den nämlichen Zweck zu erreichen. — Zunächst erwähnen wir einer Schrift von Garthe (2), welche den Foucault'schen Versuch nach allen Richtungen hin erörtert, soweit diefs in elementarer Weise möglich ist. Diejenigen unter den zum Ersatz des Fadenpendels beschriebenen Apparaten, welche als neu bezeichnet werden können, flöfsen nicht gerade das gröfste Zutrauen bezüglich des Gelingens ein. Der erste ist von Kabisch ersonnen und besteht in einer senkrechten, von der Zimmerdecke zum Fufsboden reichenden drehbaren hölzernen Säule, welche durch die Schwingungen eines Pendels herumgeführt werden soll, die ihrerseits durch ein in der Säule selbst angebrachtes Uhrwerk unterhalten werden sollen. Das von Garthe vorgeschlagene *Geostrophometer* besteht aus einem um verticale Zapfen drehbaren Rahmen von Mahagoniholz, welcher Frictionsrollen trägt, die ihrerseits der horizontalen Axe eines grofsen Rades zum Lager dienen. Dieses Rad soll Zellen enthalten nach Art oberschlägiger Wasserräder, und auch wirklich durch Wasser in Umdrehung versetzt und erhalten werden, welches durch eine mit dem Rahmen drehbare Röhre zuströmt und unten in passender Weise wieder abgeleitet wird. Das

Beweis für die Drehung der Erde.

(1) Jahresber. f. 1851, 92. — (2) Foucault's Versuch, als directer Beweis der Axendrehung der Erde, nebst Beschreibung des Geostrophometers, von Dr. Garthe, Köln 1852.

Beweis für die Drehung der Erde.

Rad soll während der Umdrehung der Erde seine Rotationsebene beibehalten. — Person (1) hat zum Ersatz des Fadenpendels das Bohnenberger'sche Maschinchen vorgeschlagen, ohne zu erwähnen, dafs ein Jahr früher von Poggendorff (2) der nämliche Vorschlag ausgegangen war. Er bemerkt, dafs wenn man die Drehaxe der frei rotirenden Kugel jenes Maschinchens anfänglich horizontal gerichtet habe, die horizontale Composante der Rotationsbewegung der Erde an irgend einem Orte der Drehaxe nur eine Bewegung in der durch sie gelegten Verticalebene ertheile (vgl. S. 89), und dafs diese Bewegung sich fortsetze, bis die Drehaxe mit der Verticalen des Ortes zusammenfalle, und zwar jedesmal in der Richtung, dafs die Drehung der Kugel zuletzt in einerlei Sinn mit derjenigen der Erde erfolge. Das unveränderte Azimut der Ebene, welche die Drehaxe der Kugel enthalte, angezeigt durch die Lage des mittleren Ringes, lasse die horizontale Composante der Erdrotation unmittelbar erkennen. Um der Messung sicher zu sein, bemerkt Person, müsse man das Maschinchen auch in entgegengesetztem Sinne in Rotation versetzen, da durch eine unvollkommene Aequilibrirung eine konische Bewegung der Axe (Präcessionsbewegung) eintreten könne.

Versuche, welche Sire (3) mit einem Apparat anstellte, welcher dem von Garthe vorgeschlagenen ziemlich ähnlich war, mit einem Rad nämlich, welches um eine horizontale Axe umlief, während der Rahmen, der die Lager dieser Axe trug, selbst um eine verticale Axe drehbar war, fielen nicht ganz nach Erwartung des Erfinders aus. Auf der Schwungmaschine unter ähnlichen Umständen, wie über dem Pole der Erde, umgedreht, zeigte es sich, wie schwer es war, die beiden Drehaxen in eine Linie zu bringen, so dafs die Drehebene des Rades, anstatt stabil zu sein, bald

(1) Compt. rend. XXXV, 417; Instit. 1852, 319. — (2) Jahresber. f. 1851, 101. — (3) Compt. rend. XXXV, 431; Instit. 1852, 319.

vorwärts, bald rückwärts ging. Ueber dem Aequator rotirend, stellte sich das Rad immer in die Ebene des Aequators, so dafs seine Drehungsbewegung mit derjenigen der Erde parallel ging. In einer beliebigen Breite wird das Rad sich demnach immer rechtwinklig zum Meridian stellen. — Person (1) hat von den Versuchen Sire's Veranlassung zu weiteren Untersuchungen mit dem Bohnenberger'schen Maschinchen genommen, und kam zu dem Resultate, dafs man sich in jeder Breite in den Fall der Aufstellung über dem Pole versetzen könne, wenn man der Drehaxe der rotirenden Kugel von vornherein eine mit der Erdaxe parallele Lage gebe. Die von dem mittleren Ring angezeigte Azimutaländerung betrage einen Umkreis in 24 Stunden. — Der Erfinder des Pendelversuchs, Foucault (2), war bestrebt, die Anwendung des Bohnenberger'schen Maschinchens durch einen Apparat eigener Construction zu ersetzen. Ein cylindrisch-ringförmiger Körper von Bronzemetall ist in zwei concentrischen Stahlringen um zwei rechtwinklig zu einander gestellte horizontale Axen drehbar, während der äufsere Ring an einem Faden ohne Torsion aufgehangen ist. Darüber, ob dieser Apparat bezüglich vollkommen freier Beweglichkeit allen Anforderungen genüge und das Bohnenberger'sche Maschinchen zu dem angedeuteten Zwecke ersetzen könne, ist eine Controverse zwischen Foucault und Quet (3), welcher die Theorie des Foucault'schen Apparates zu geben versuchte, einerseits, und Person (4) andererseits entstanden, auf welche wir jedoch hier nicht näher eingehen wollen. — Dieu (5) hat eine neue analytische Untersuchung der Pendelschwingungen mit Rücksicht auf die Rotation der Erde, aber ohne Berücksichtigung des Luftwiderstandes, sowie eines unter

Beweis für die Drehung der Erde.

(1) Compt. rend. XXXV, 549. — (2) Compt. rend. XXXV, 421; Instit. 1852, 320; Arch. ph. nat. XXI, 132. — (3) Compt. rend. XXXV, 602. 686. 688. 732; Instit. 1852, 342. 358. 371. — (4) Compt. rend. XXXV, 551. 753; Instit. 1852, 378. — (5) Compt. rend. XXXV, 792.

Beweis für die Drehung der Erde. den nämlichen Umständen sich frei bewegenden materiellen Punktes vorgenommen, deren Schlufssätze er in kurzem Auszuge mittheilt. Um dieselben experimentell zu prüfen, sowie überhaupt den Zweck des Foucault'schen Pendelversuchs auf anderem Wege zu erreichen, hat Porro (1) einen Apparat construirt. Mit dem Stabe eines Pendels, welches vermöge doppelter Aufhängung in jeder Richtung frei schwingen kann, ist ein Reflexionsprisma so verbunden, dafs die horizontale Hypothenusenfläche das Bild eines leuchtenden Punktes bei Schwingungen in einer mit den Prismenkanten parallelen Ebene in einem Kreisbogen, bei Schwingungen in einer zu den Prismenkanten rechtwinkligen Ebene, in einer geraden Linie hin und herführt. Ein Fernrohr mit Horizontalkreis, mit einem Mikrometer und Orientirungskreis am Ocular, gestattet jenen Bogen und jene gerade Linie, sowie jede Aenderung in diesen Elementen zu messen, und man kann danach die Azimutaländerungen in der Schwingungsebene des Pendels beurtheilen. Für Vorlesungen soll man mittelst Sonnenlicht oder electrischem Licht jene Reflexionsbilder auf einen Schirm werfen. — In einer zweiten Abhandlung behandelt Foucault (2) die Erscheinungen, welche sein oben kurz erwähnter neuer Apparat zeigt, wenn ihm die freie Beweglichkeit genommen wird. Er gelangt zu dem allgemeinen Satze, dafs, wenn die Drehaxe eines rotirenden Körpers so weit befestigt wird, dafs sie sich nur um eine zweite auf der Erde feststehende Axe drehen kann, jene immer eine der Erdaxe möglichst parallele Richtung anzunehmen strebt, und zwar in der Art, dafs die Drehung des rotirenden Körpers mit derjenigen der Erde in einerlei Sinn erfolgt. Zwei vorzugsweise interessante Folgesätze lauten : 1) Ro-

(1) Compt. rend. XXXV, 855. — (2) Compt. rend. XXXV, 424; Arch. ph. nat. XXI, 136; einige hierauf bezügliche weitere Bemerkungen Compt. rend. XXXV, 469 u. 602; Instit. 1852, 321. 326. 342. 359; Sill. Am. J. [2] XV, 268.

tirt ein Körper um eine Axe, welche sich nur in der Horizontalebene frei drehen kann, so nimmt dieselbe unter dem Einflufs der Erdrotation die Richtung des Meridians ein, welche sich somit ohne astronomische Mittel finden läfst. 2) Rotirt ein Körper um eine Axe, welche sich nur in der Meridianebene frei drehen kann, so richtet sich dieselbe mit der Erdaxe parallel, und zwar so, dafs beide Drehungen in einerlei Sinn erfolgen. — Ein Apparat, welcher zur Demonstration dieser Sätze dient, ist selbstständig von Hamann (1) angegeben worden. Defsgleichen hat Lamarle (2) einen Apparat angegeben, welcher die Drehung der Erde constatiren soll und dessen Drehaxe sich der Erdaxe parallel richtet. Lamarle hat zugleich verschiedene mathematische Betrachtungen damit verbunden. — Ferner sind von Roberts (3) Apparate zur Erläuterung des Pendelversuchs angegeben worden. Beweis für die Drehung der Erde.

Th. G. Bunt (4) in Bristol erhielt mit verhältnifsmäfsig kurzen Pendeln (19 Fufs, 8 Fufs 10 Zoll und 8 Fufs 2 Zoll engl.) im Mittel die stündliche Azimutalbewegung von 11°,739, während das theoretisch berechnete Resultat 11°,764 betrug. — Zantedeschi (5) giebt an, dafs auch er gefunden habe, wie diefs früher an anderen Orten geschehen (6), dafs die scheinbare Azimutaländerung der Schwingungsebene des Pendels kleiner oder gröfser sei, als der berechnete Werth, je nachdem die Ebene mit dem Meridian parallel oder auf demselben rechtwinklig stehe. — Woodbury (7) hat Betrachtungen über Foucault's Experiment mitgetheilt und eine Methode vorgeschlagen, nach welcher man mittelst eines mit Wasser gefüllten Ringes an einem bestimmten Orte die jeder beliebigen Breite entsprechenden Erschei-

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 614; Instit. 1852, 327. — (2) Instit. 1852, 388. — (3) Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 117. — — (4) Phil. Mag. [4] IV, 272. — (5) Instit. 1852, 196; Arch. ph. nat. XX, 51. — (6) Vgl. Jahresber. f. 1851, 97; Wartmann, Marignac und Morren hatten vielmehr gerade das Umgekehrte gefunden. — (7) Sill. Am. J. [2] XIII, 212.

Beweis für die Drehung der Erde.

nungen darstellen kann. Er selbst hat sich übrigens von der Ausführbarkeit seiner Vorschläge noch nicht überzeugt.

Mathematische Deductionen des Foucault'schen Pendelversuchs sind gegeben worden von Challis (1), Eschweiler (2) und Hädenkamp (3). Auch Schaub (4) hat Mittheilungen über diesen Versuch gemacht. Eine mathematische Untersuchung über Pendelschwingungen bei verschiedenen Arten der Aufhängung und unter Berücksichtigung der Umdrehung der Erde ist von Jürgensen (5) gegeben worden. — Elementare geometrische Beweisführungen für das Gesetz des Pendelproblems haben Belfield-Lefèbvre (6) und Crahay (7) gegeben.

Abweichung fallender Körper von der Verticalen.

Dupré (8) hat von einer Publication Petit's (9) über die von ihm beobachtete sehr bedeutende südliche Abweichung fallender Körper von der Verticalen, wie sie von anderen Beobachtern niemals gefunden worden war, Veranlassung genommen, zu zeigen, dafs jene grofsen Abweichungen daher rührten, dafs Petit durch ein Mifsverständnifs anstatt der wahren, von dem Einflufs der Schwungkraft befreiten Richtung der Schwere, die Richtung des Bleilothes angenommen habe.

Stabilität der Erdaxe.

H. Hennessy (10) hat eine Kritik der Ansichten Lubbock's gegeben, welcher die Möglichkeit einer Aenderung in der Richtung der Erdaxe aus der Versetzung innerer Schichten in Folge chemischer und physikalischer Vorgänge, aus der Reibung des Mediums, in welchem die Erde sich bewegt, und aus den localen Hebungen und Senkungen der Erdoberfläche ableiten wollte. Hennessy

(1) Phil. Mag. [4] III, 331. — (2) Grunert's Archiv f. Mathematik und Physik XIX, 51. — (3) Ebend. XX, 238. — (4) Astron. Nachrichten, Nr. 838, S. 353. — (5) Instit. 1852, 424. — (6) Rev. scientif. industr. [4] I, 19. — (7) Pogg. Ann. LXXXVIII, 477 aus Bull. de l'Acad. de Bruxelles XIX, Part. I, 537. — (8) Compt. rend. XXXIV, 102; Instit. 1852, 20. — (9) Wir hatten es vorgezogen, über die im Jahre 1851 in Compt. rend. XXXIII, 193 erschienenen Bemerkungen Petit's mit Stillschweigen wegzugehen. — (10) Phil. Mag. [4] III, 886; Instit. 1852, 195; Edinb. Phil. J. LIII, 177.

zeigt, dafs die Stabilität der Erdaxe durch keinen dieser Vorgänge gefährdet sei.

Verbreitung der Wärme auf der Erde. Passate und Stürme.

Wir wollen hier zweier Arbeiten Dove's (1) über die Vertheilung der Wärme auf der Erde, insbesondere über den Lauf der Isanomalen, ferner über den atmosphärischen Druck, die Passate und die Entstehung der westindischen Stürme Erwähnung thun und bemerken, dafs wir es nicht unternehmen können, diese Arbeiten, welche in jeder Zeile wichtige Resultate oder geistreiche Gesichtspunkte enthalten, im Auszuge wiederzugeben.

Ebbe und Fluth.

Whewell (2) hat eine interessante Uebersicht unsers dermaligen Wissens über die Verbreitung, Höhe etc. der Fluthwellen gegeben. — Th. Stevenson (3) theilt als ein mittleres Resultat zahlreicher Beobachtungen mit, dafs die Höhe der Wellen nahe im Verhältnifs der Quadratwurzel ihres Abstandes von dem Ufer, von welchem der Wind kommt, zu wachsen scheint.

Wasserwellen.

Mathematische Theorie der Atmosphären.

Als Fortsetzung seiner Untersuchung über die Atmosphären hat Roche (4) die Atmosphären der Satelliten behandelt. Er findet, dafs diese Atmosphären nur dann eine dauernde Gestalt annehmen können, wenn die Rotationszeit des Satelliten seiner Umlaufszeit um den Hauptplaneten gleich ist. Die Grenzflächen der einzelnen Schichten sind geschlossene Oberflächen, symmetrisch gegen drei zu einander rechtwinklige Ebenen und mit drei ungleichen Axen. Die gröfste Axe ist gegen den Hauptplaneten gekehrt, die kleinste ist die Rotationsaxe. welche zugleich auf der Bahn des Satelliten rechtwinklig steht. Die innersten Schichten sind beinahe sphärisch, nach Aufsen wächst die Abplattung. Die Grenzfläche der Atmosphäre liegt da, wo die Theilchen nach dem Satelliten und nach Aufsen gleich stark angezogen werden. Je kleiner die Masse des

(1) Berl. Acad. Ber. 1852, 196 u. 285; Instit. 1852, 257 u. 290. — (2) Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 27. — (3) Edinb. Phil. J. LIII, 358. — (4) Compt. rend. XXXV, 755.

Satelliten im Verhältnifs zum Hauptplaneten ist, desto mehr ist die nach diesem gerichtete Axe der Atmosphäre verlängert. Sind die Massen nicht sehr verschieden, so ist die Atmosphäre sehr nahe von einer Umdrehungsfläche begrenzt, mit dem Abplattungsverhältnifs $1/3$. — Elliot (1) hat aus einer Reihe von Barometerbeobachtungen zu Singapore (1° 18′,5 nördl. Br., 103° 56′,5 östl. Länge) den Einflufs des Mondes auf die Atmosphäre abzuleiten gesucht, und ihn etwas gröfser gefunden, als Sabine aus den auf St. Helena (14°,5 südl. Br.) angestellten Barometerbeobachtungen fand.

Einflufs des Mondes auf die Atmosphäre.

Mechanische Apparate.

G. Sandberger (2) beschreibt einen Apparat für directe Verticalmessungen von Vertiefungen und Erhöhungen kleinerer, besonders naturhistorischer Gegenstände. — Sire (3) beschreibt eine neue Methode, das Gesetz des hydrostatischen Druckes auf den Boden der Gefäfse experimentell darzuthun. — Ueber einen Apparat von Fortin-Hermann (4) für Verdichtung von Gasen sind Bemerkungen von d'Hurcourt und Combes (5) mitgetheilt worden. — Harris (6) beschreibt ein tragbares Barometer und G. Treviranus (7) macht Mittheilungen über eine Vereinfachung der Construction und des Gebrauchs der stationären Barometer.

Neue Kraftmaschinen.

Galy-Cazalat (8) hat eine neue oscillirende Maschine beschrieben, in welcher neben Wasserdampf auch erhitzte Luft zum Betriebe angewendet wird. Der luftdichte Schlufs bei der hohen Temperatur, bei welcher die Maschine arbeitet, wird mit geschmolzenem Blei vermittelt. Verglichen mit einer Dampfmaschine von gleicher Kraft, soll die neue Einrichtung nach Angabe des Erfinders nur $1/3$ des Anlagecapitals, die Hälfte des Raumes und nur die Hälfte des Brennmaterials erfordern. Bezüglich der näheren

(1) Instit. 1852, 344. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 97. — (3) Compt. rend. XXXV, 958. — (4) Jahresber. f. 1849, 67. — (5) Compt. rend. XXXIV, 876. — (6) Dingl. pol. J. CXXV, 92 aus Mechan. Magaz. Juni 1851, Nr. 509. — (7) Dingl. pol. J. CXXVI, 90. — (8) Compt. rend. XXXV, 382; Instit. 1852, 312.

Beschreibung verweisen wir auf die Abhandlung. — Von L. D. Girard (1) ist ein neues Beförderungssystem unter dem Namen: hydraulische Eisenbahnen, vorgeschlagen worden. Die Lasten sollen durch den Wasserdruck in Leitungsröhren befördert werden, während der Druck selbst durch Pumpenwerke erzeugt werden soll, die ihrerseits durch Wasserkraft oder stehende Dampfmaschinen bewegt werden. Neue Kraftmaschinen.

Caligny (2) hat einige neue hydraulische Apparate beschrieben, welche sich dadurch auszeichnen, dafs das Wasser ohne Anwendung von Kolben und Ventilen gehoben wird. Einer derselben gründet sich auf die Erscheinung, dafs beim Herausziehen eines umgekehrt in Wasser versenkten Trichters das Wasser zuerst im Innern sinkt, sogleich darauf aber sehr heftig nach dem engeren Theile des Trichters emporspringt; ein anderer darauf, dafs eine verticale, oben und unten offene Röhre, welche in Wasser versenkt und durch ein Gegengewicht im Gleichgewicht gehalten wird, abwechselnd gegen die darunter befindliche Mündung der wasserzuführenden und am Ende vertical aufwärts gebogenen Röhre angesaugt und wieder von derselben abgestofsen wird, und dafs das Wasser dabei stofsweise in der beweglichen Röhre über das Niveau des Oberwassers gehoben wird. Caligny (3) hat ferner eine Abhandlung publicirt über die Mittel, den Widerstand in den Biegungen der Leitungsröhren zu vermindern. Hydraulische Apparate.

Pohl und Schabus (4) haben Tafeln zur Vergleichung der in verschiedenen Längenmafsen abgelesenen Barometerstände mitgetheilt. Tafeln für Mafsvergleichung.

Ein optischer Apparat, mittelst dessen man die geringsten Aenderungen in der Lagerung der Bodenschichten, oder in der Richtung der Resultante der anziehenden Kräfte der Erde an einer gewissen Stelle beobachten kann, ist von

(1) Instit. 1852, 254. — (2) Compt. rend. XXXIV, 19. 174; Instit. 1852, 12. 13. 77. 167. 263. — (3) Instit. 1852, 364. — (4) Wien. Acad. Ber. VIII, 331.

Meeressonde. d'Abaddie (1) beschrieben worden. — Joule (2) hat eine Verbesserung an der im vorjährigen Berichte erwähnten (3), von Faye erfundenen Sonde für tiefe Meeresstellen vorgeschlagen. Er will den zum Aufsteigen bestimmten Metallcylinder durch einen Schlauch aus Gutta-Percha ersetzt wissen.

Anemometer. Anschliefsend an das Anemometer von Dumoncel beschreibt Liais (4) ein neues derartiges Instrument, welches durch Ausflufs von Wasser nicht nur die Zeitdauer des Windes in einer gewissen Richtung, sondern auch die Unterabtheilungen dieser Zeit, in welcher der Wind mit verschiedener Heftigkeit weht, zu messen gestattet. Die Axe einer Windfahne geht durch die Axe eines feststehenden cylindrischen Gefäfses von Blech, welches durch radiale Wände in 8, 16 oder 32 gleiche Kammern getheilt ist, je nach der Zahl der Winde, welche man noch unterscheiden will. Die untere excentrische Mündung eines mit der Windfahne drehbaren Auffangtrichters kommt je nach der Windrichtung über die eine oder die andere dieser Kammern zu stehen. Ferner sind diese Kammern durch kreisförmige Wände in ringförmige Unterabtheilungen getheilt und ein zweiter Vertheilungstrichter, welcher vom erstgenannten das Wasser empfängt, wird durch eine Einrichtung, deren Beschreibung man in der Abhandlung nachsehen mufs, je nach der Stärke des Windstofses über eine oder die andere jener ringförmigen Unterabtheilungen getrieben. Die mittlere Dauer jedes Windes an einem Tage, die Zeit, während welcher er mit einer bestimmten mittleren Geschwindigkeit weht, die mittlere Stärke jedes Windes überhaupt, die Regenmenge, welche mit jeder mittleren Windrichtung fällt, können mit jenem Instrument bestimmt werden. — Dumoncel (5) hat einen electrischen Anemographen, welcher die Stellungen

(1) Compt. rend. XXXIV, 942; Instit. 1852, 145. 197. — (2) Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 22. — (3) Jahresber. f. 1851, 109. — 4) Compt. rend. XXXIV, 476. — (5) Compt. rend. XXXIV, 761; Instit. 1852, 155.

der Windfahne u. a. im Cabinet des Beobachters selbst aufzeichnet, construirt.

Akustik. Schallgeschwindigkeit in begrenzten Räumen.

Rankine (1) hat seiner Arbeit über die Theorie der Elasticität (2) eine Untersuchung über die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalles und über die Ableitung der Elasticitäts-Constanten des betreffenden Mittels aus derselben folgen lassen. Die experimentelle Bestimmung in unbegrenzten Massen konnte nur für Wasser und Luft vorgenommen werden, bei anderen Körpern mufste man sich mit der Messung der Schallgeschwindigkeit in prismatischen und cylindrischen Massen begnügen. Für unkrystallinische Körper von dieser Form sucht daher Rankine das Problem aufzulösen. Ist D das Gewicht der Volumeinheit, A der Coëfficient der longitudinalen Elasticität, unter der Voraussetzung, dafs keine seitliche Verschiebung eintritt (A ist also gröfser als der gewöhnliche Elasticitätsmodulus), so ist $\sqrt{\frac{Ag}{D}}$ die Schallgeschwindigkeit im unbegrenzten Raume, dagegen $\sqrt{\frac{Ag}{D}(1 - h^2)}$ für einen Körper von beschränkten Dimensionen, wo h von der Gestalt und dem Molecularzustand der Oberfläche abhängig ist. Die Bahnen der kleinen Theilchen sind geradelinig im unbegrenzten Raume, elliptisch in begrenzten Körpern.

Nimmt man für eine begrenzte flüssige Masse den von der gegenseitigen Einwirkung der Theilchen abhängigen Normaldruck an der freien Oberfläche gleich Null an, so findet man das Verhältnifs der Schallgeschwindigkeit in unbegrenzter zu der in einer parallelopipedisch begrenzten Masse, wie $\sqrt{2} : \sqrt{3}$, ein Verhältnifs, welches durch zahlreiche experimentelle Bestimmungen Wertheim's und

(1) Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 4. — (2) Jahresber. f. 1851, 89.

Schallgeschwindigkeit in begrenzten Räumen.

Grassi's, verglichen mit denjenigen Colladon's und Sturm's, bestätigt wird.

Für einen starren cylindrischen Stab findet Rankine unter Annahme ganz freier Oberfläche und bei der gleichen Voraussetzung, wie sie für die Flüssigkeiten gemacht wurde, jenes Verhältnifs zwischen $1 : \sqrt{2}$ und $\sqrt{2} : \sqrt{3}$, indem es sich letzterem mit wachsender Dicke des Stabes nähert.

Während Rankine hiermit die völlig oder genähert longitudinalen Oscillationen behandelt hat, geht er in einem Anhang zur Betrachtung der völlig oder genähert transversalen Schwingungen über.

Brechung der Schallstrahlen.

Sondhaufs (1) hat die Brechung der Schallstrahlen mittelst einer Biconvexlinse nachgewiesen, welche aus zwei über einen Blechreif gespannten Collodionhäuten gebildet und mit Kohlensäure gefüllt war. Das Ticken einer Uhr, leise gesprochene Worte, wurden hinter der Linse entschieden deutlicher vernommen, als von umstehenden, selbst viel näher an der Schallquelle befindlichen Personen. Der Ton einer Pfeife wurde durch die Brechung so verstärkt, dafs das Ohr, an die richtige Stelle gehalten, einen förmlichen Stofs empfand. Die Messung der Vereinigungsweite hat noch keinen hohen Grad von Genauigkeit erreicht; sie führt auf einen Brechungscoëfficient 1,333, während sich aus dem Verhältnifs der Schallgeschwindigkeiten in der Luft (333^m) und in der Kohlensäure (261^m,6) der Brechungscoëfficient n = 1,272 berechnet. — Auch objectiv, durch Erzittern einer zarten Membran, hat Sondhaufs die Refraction der Schallwellen durch seine Kohlensäurelinse nachgewiesen.

Schallleitung in erhitztem Eisen.

Kohn (2) macht die merkwürdige Thatsache bekannt, dafs der Schall einer Taschenuhr, welcher von einer Eisenstange von 9 Fufs Länge und 1 Zoll Dicke gut an das

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 378; Phil. Mag. [4] V, 73; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXV, 505. — (2) Dingl. pol. J. CXXIV, 466 aus der Zeitschr. d. österreich. Jngenieurvereins, 1852, Nr. 5.

andere Ende geleitet wurde, deutlicher hörbar war, wenn die Stange in der Mitte bis zur Blauhitze erwärmt wurde, dafs aber von da ab die Intensität sich verminderte und die Schallwahrnehmung bei der Rothglühhitze völlig verschwand. Bei der Wiederabkühlung traten dieselben Phänomene in umgekehrter Ordnung ein. Schallleitung in erhitztem Eisen.

Segnitz (1) hat die Frage, welchen Einflufs die Bewegung der Schallquelle oder des Beobachters auf die *Intensität* des Schalles habe, eine Frage, welche bereits zwischen Doppler (2) und A. Seebeck discutirt wurde, wieder aufgenommen. Wir gehen nicht näher auf die Arbeit ein, welche uns weder in ihrer Anlage noch in ihren Resultaten das Rechte getroffen zu haben scheint. Einflufs der Bewegung der Schallquelle auf die Stärke des Schalles.

Strantz (3) registrirt eine Anzahl von Fällen, in welchen das Geschützfeuer einer Schlacht entweder in sehr kurzen Entfernungen nicht hörbar war, oder in sehr weiten Entfernungen noch gehört wurde. Tragweite des Schalls.

Die Brüder Couder (4) haben der französischen Academie eine Violine von neuer Form vorgelegt, deren Ton mit der menschlichen Stimme Aehnlichkeit hat. Das Instrument hat die Gestalt einer Halbellipse, und die Seitenwand, welche die grofse Axe der Ellipse bildet, hat in der Gegend der Brennpunkte zwei Oeffnungen; werden diese mit besonderen Schlüsseln verschlossen, so ist der Ton der Violine gedämpft. Der menschenähnliche Ton aber wird durch einen im Innern parallel mit der gedachten Seitenwand ausgespannten Resonanzboden hervorgebracht. Akustische Apparate.

Optik.

Powell (5) hat Betrachtungen über die Analogie zwischen Licht- und Wärmestrahlen angestellt und sich für die Ansicht ausgesprochen, dafs dieselben sich nur durch Analogie zwischen Licht und Wärme.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 384. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 126. (3) Instit. 1852, 306. — (4) Instit. 1852, 109. — (5) Phil. Mag. [4] III, 535.

Analogie zwischen Licht und Wärme. die Wellenlänge von einander unterscheiden, dafs mit der Wellenlänge aber die Brechbarkeit, sowie die Absorptionsfähigkeit durch verschiedene Mittel bei den Wärmestrahlen variire, wie man diefs bei den Lichtstrahlen längst beobachtet habe. Ein Körper, welcher erhitzt werde, sende zuerst nur Strahlen von gröfserer Wellenlänge, bei stärkerer Erhitzung neben jenen aber auch noch Strahlen von immer kürzeren Wellen aus. Powell führt zahlreiche Beobachtungsresultate Melloni's, Knoblauch's und Anderer znr Begründung der angeführten, übrigens keineswegs neuen Ansicht an.

Aberration des Lichtes. Challis (1) hat eine Bemerkung über die Ursache der Aberration des Lichtes mitgetheilt. Er wiederholt darin die längst allgemein bekannte geometrische Erklärung des Phänomens und umgeht ganz die mechanische Begründung, worin doch eigentlich die Schwierigkeit gelegen ist, welche in den letzten Jahrzehnten so mannichfache Discussionen hervorgerufen hat.

Villarçeau (2) hat eine höchst interessante Abhandlung über den Einflufs der Geschwindigkeit der Fortpflanzung des Lichtes auf den Ort der Doppelsterne bekannt gemacht. Wir bedauern, dafs der Zweck dieser Berichte uns verbietet, näher auf diesen Gegenstand einzugehen.

Constitution des polarisirten Lichtes. Billet (3) hat Betrachtungen über das Verhältnifs der beiden geradelinig polarisirten Strahlen zu einander mitgetheilt, welche aus dem nämlichen gewöhnlichen Lichtstrahl hervorgehen. Die Transversalschwingungen eines gewöhnlichen Lichtstrahls sind bekanntlich steten Veränderungen in ihrer Richtung unterworfen. Billet nimmt an, dafs dieselben mit Regelmäfsigkeit von Statten gehen und nennt die Zeit, in welcher sich das Azimut um einen vollen Umkreis ändert, eine grofse Periode. Denkt man sich die Schwingungen anfänglich in einer der zu einander recht-

(1) Phil. Mag. [4] III, 53. — (2) Compt. rend. XXXIV, 353. — (3) Arch. phys. nat. XIX, 296; Instit. 1852, 284.

winkligen Ebenen liegend, welche die Schwingungen der beiden geradelinig polarisirten Composanten überhaupt enthalten, so hat diese Composante an dieser Stelle die gröfste Amplitude, die andere ist gleich Null. Im nächsten Viertel der grofsen Periode nimmt die Amplitude der ersteren Composante stetig bis auf Null ab, die Amplitude der zweiten Composante wächst auf das Maximum, und so fort abwechselnd in je ein Viertel der grofsen Periode. — Offenbar müfsten hiernach in den Interferenzen, welche zwei aus verschiedenen gewöhnlichen Strahlen abgeleitete und in einer Ebene polarisirte Lichtstrahlen erzeugen, periodische Aenderungen eintreten. Die Länge dieser Periode würde dem vierten Theil der eben gedachten grofsen Periode gleichkommen. Billet bemerkt, dafs es schwierig sein würde, diesen Umstand durch das Experiment nachzuweisen, wegen der Kürze jener Periode im Verhältnifs zu der Zeit, welche erforderlich ist, Gesichtseindrücke zum Entstehen und Wiederverschwinden zu bringen. Constitution des polarisirten Lichtes.

Stokes (1) gelangt bei seinen Untersuchungen über die Zusammensetzung mehrerer elliptisch polarisirter Strahlen von gleicher Brechbarkeit, aber aus verschiedenen Quellen kommend, zu folgenden Resultaten : Die Resultirende einer beliebigen Anzahl solcher Strahlen ist durch die Werthe von vier Constanten A, B, C, D gegeben, welche sich auf folgende Art bestimmen. J drücke die Intensität eines Elementarstrahls, α das Azimut der kleinen Axe der Ellipse, tang β das Verhältnifs der beiden Axen der Ellipse aus, so ist : Zusammensetzung polarisirter Strahlen.

$$A = \Sigma(J);\ B = \Sigma(J \sin 2\beta);\ C = \Sigma(J \cos 2\beta \cos 2\alpha);\ D = \Sigma(J \cos 2\beta \sin 2\alpha)$$

Gruppen polarisirter Strahlen, welche zu den nämlichen Werthen dieser Constanten führen, nennt Stokes äquivalent; sie bieten unter allen Umständen identische optische Erscheinungen dar. Immer kann eine solche Gruppe durch zwei Strahlen, der eine von gewöhnlichem, der andere von

(1) Phil. Mag. [4] III, 316.

elliptisch-polarisirtem Lichte ersetzt werden; indem für den ersteren $J = A - \sqrt{(A^2 + B^2 + C^2)}$, für den letzteren $J' = \sqrt{(A^2 + B^2 + C^2)}$; $\sin 2\beta' = \frac{B}{\sqrt{A^2 + B^2 + C^2}}$; $\tang 2\alpha' = \frac{D}{C}$.

Photometrie. Pouillet (1) hat vorgeschlagen, die Daguerre'schen Platten zu photometrischen Zwecken, namentlich zur Bestimmung des ungleichen Beleuchtungsvermögens der verschiedenen Farben anzuwenden. Wenn man einen Bogen schwarzen Papiers in einiger Entfernung von einem Daguerre'schen Bilde so anbringt, daſs man sein Bild durch die regelmäſsige Reflexion in den glänzenden Stellen der Platte erblickt, so erscheint das Lichtbild kräftig positiv. Bringt man einen Bogen weiſsen Papiers an die Stelle des schwarzen, so kehrt sich das Bild in ein negatives um, und man kann endlich aus Weiſs und Schwarz einen solchen grauen Ton componiren, daſs das Bild weder positiv noch negativ erscheint, also vollkommen für die Wahrnehmung verschwindet. Nach Pouillet hat man hiernach eine sehr empfindliche Methode zur Bestimmung eines gewissen Grades von Grau, indem die Hinzufügung von äuſserst wenig Schwarz oder Weiſs zu dem Gleichgewichtsgrau unter sonst unveränderten Umständen sogleich das Bild positiv oder negativ hervortreten läſst. Hat man irgend eine Farbe auf den Grad der Stärke gebracht, daſs auch sie auf der Daguerre'schen Platte den Gleichgewichtszustand erzeugt, so schreibt ihr Pouillet das nämliche Beleuchtungsvermögen zu, wie dem Grau, welches den nämlichen Effect hatte. Er bemerkt weiter, daſs die von ihm erhaltenen Resultate für den ersten Anblick etwas ungewöhnlich erscheinen dürften. Das glänzendste Roth eines Wollenstoffs zeigt ein geringeres Beleuchtungsvermögen, als ein sehr dunkles Blau; dieses ein schwächeres Beleuchtungsvermögen, als

(1) Compt. rend. XXXV, 373; Instit. 1852, 301; Pogg. Ann. LXXXVII, 490; Pharm. Centr. 1852, 721.

ein Grau, welches ziemlich nahe an Schwarz grenzt. Uebrigens seien die Resultate für verschiedene Augen und für verschiedene Grade der Beleuchtung nicht merklich verschieden. Zum Schlusse seiner Abhandlung giebt Pouillet an, wie ein Apparat beschaffen sein müsse, welcher nicht blos, wie seither angegeben, dazu diene, zu entscheiden, ob eine Farbe ein gröfseres oder geringeres Beleuchtungsvermögen habe, als eine andere, sondern welcher zugleich anwendbar sein solle, das Verhältnifs der Beleuchtungsvermögen auszumitteln. Photometrie.

Nobert's Interferenzspectrum.

Zu den Mittheilungen über Nobert's (1) feine Gittertheilungen auf Glas, welche wir im vorjährigen Berichte (2) gegeben haben, bemerken wir noch zusätzlich, dafs Nobert die Gitter als Ocularmikrometer in Fernröhren anzuwenden vorgeschlagen hat. Er brachte auf einer Glasplatte, welche in den Brennraum des Oculars eingeschoben werden soll, fünf Parallellinien in Abständen von 15 Secunden Zeit für einen Stern im Aequator an, welche an der Stelle von Spinnefäden dienen sollen. Jede dieser fünf Linien besteht aus 11 mikroscopisch feinen Linien, deren gegenseitiger Abstand 0,000325 Linien, ihre Summenbreite also nahe $^1/_{300}$ Linie (gleich der Dicke der in Fadennetzen angewendeten Spinnefäden) beträgt. Wenn man durch eine im Ocularrohre seitlich angebrachte Oeffnung unter 15° Neigung gegen das Gitter die Strahlen einer Lampe einfallen läfst, so erscheinen die Striche roth, und wenn man den Neigungswinkel der Erleuchtung wachsen läfst, so durchläuft die Färbung der Linien das ganze Spectrum. — Da jedem Neigungswinkel eine gewisse bestimmbare Wellenlänge entspricht, so glaubt Nobert, dafs das von ihm vorgeschlagene Mikrometer zur genauen Bestimmung der Farbe der Fixsterne, über welche die Angaben in einzelnen Fällen oft so beträchtlich abweichen, zu benutzen sei. Er hält es selbst für möglich, den Apparat zu photometrischen

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 93. — (2) Jahresber. f. 1851, 184.

Zwecken zu benutzen, indem man, auf den Grund hin, dafs die verschiedenen Theile des Spectrums in ungleicher Intensität erscheinen, die Wellenlänge als Argument für die Lichtstärke einführt.

Beugung des Lichtes.

Powell (1) hat Brougham's Versuche über Beugung des Lichtes einer unparteiischen und gründlichen Prüfung unterworfen und gezeigt, dafs, soweit er im Stande war, die Beschreibung der Experimente zu verstehen und dieselben zu wiederholen, kein Umstand dabei vorkommt, welcher nicht aus den Gesetzen der Vibrationsbewegung des Aethers zu erklären wäre.

Brougham (2) hat in einer weiteren Mittheilung die Fransen beschrieben, welche ein unter sehr grofsem Winkel reflectirtes Strahlenbüschel mit den directen Strahlen bildet. Er sagt : »wenn der Spiegel horizontal liegt, sieht man Fransen oberhalb und unterhalb des Spiegelbildes, beide mit gleicher Farbenfolge; die oberen aber werden in gröfserem Abstand vom Spiegel immer schmaler, während die unteren an Breite zunehmen. Es scheint, als ob die Breite der Fransen in umgekehrtem Verhältnisse zur Breite der reflectirenden Fläche stehen. Ist diese ein spitzes Dreieck, so haben die längs der beiden Schenkel des spitzen Winkels verlaufenden Fransen hyperbolische Form.«

Stokes (3) ist in der schon früher erwähnten (4) Arbeit über Beugung des Lichtes durch enge Oeffnungen, bei welchen er von den gewöhnlichen Grundgleichungen für die Bewegung in einem elastischen Mittel ausging und den Aether als ein incompressibles elastisches Fluidum behandelte, zu dem folgenden theoretischen Satze gekommen : Wenn irgend ein materielles System, in welchem die thätigen Kräfte allein von der gegenseitigen Lage der

(1) Phil. Mag. [4] IV, 1; Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 11; Instit. 1853, 52. — (2) Phil. Mag. [4] IV, 280; Compt. rend. XXXIV, 127; Instit. 1852, 75. — (3) Arch. ph. nat. XX, 59 aus Cambr. Philos. Trans. 1850; Instit. 1852, 243. — (4) Jahresber. f. 1850, 135.

Molecüle abhängen, um Weniges aus der Gleichgewichtslage gebracht und dann sich selbst überlassen wird, so kann man den Ausdruck desjenigen Theils der Bewegung, welcher von den ursprünglichen Ausweichungen abhängt, von den Ausdrücken für den anderen Theil, welcher von der Anfangsgeschwindigkeit abhängt, ableiten, wenn man die Functionen oder willkürlichen Constanten, welche die Anfangsgeschwindigkeiten ausdrücken, durch diejenigen ersetzt, welche die Verschiebungen bezeichnen, und wenn man dann in Beziehung der Zeit differenzirt. Beugung des Lichtes.

Wenn man noch die Annahme macht, dafs die Schwingungsrichtung im gebeugten Strahl derjenigen des einfallenden Strahls parallel ist, oder, weil diefs wegen der anderen Bedingung, dafs die Schwingungen immer rechtwinklig zum Strahle stehen, nicht möglich ist, dafs jene dem Parallelismus mit diesen doch wenigstens immer möglichst nahe kommen, so ergiebt sich, dafs für eine successive Drehung der Schwingungsrichtung im directen Strahl immer um gleiche Winkel, die entsprechende Drehung in der Ebene, welche auf dem gebeugten Strahl rechtwinklig steht, nicht um gleiche Winkel erfolgt, sondern dafs sich die Schwingungsrichtungen näher um die Perpendiculäre zu derjenigen Ebene zusammendrängen, welche den directen und den gebeugten Strahl enthält. Diefs ist der Umstand, aus welchem Stokes einen der Ansicht, wonach die Schwingungen rechtwinklig zur Polarisationsebene stehen, günstigen Schlufs ableiten zu können glaubt.

Jamin (1) hat die Farben dünner Schichten bezüglich der Modificationen, welche sie bei Anwendung geradelinig polarisirten Lichtes namentlich in der Nähe des Polarisationswinkels erleiden, studirt und gezeigt, dafs zu ihrer mathematischen Herleitung die Fresnel'schen Intensitätsformeln nicht genügen, dagegen sich aus den allgemeineren, Newton'sche Farbenringe.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 158; im Ausz. Compt. rend. XXXV, 14; Instit. 1852, 214.

Newton'sche Farbenringe. von Cauchy gegebenen Reflexionsformeln (1) alle qualitativen und quantitativen Verhältnisse herleiten lassen. Der Raum dieser Berichte erlaubt uns nicht, die sehr umfangreichen mathematischen Entwickelungen, welche im Auszug unverständlich sein würden, hier mitzutheilen; dagegen wollen wir die Hauptphasen der Erscheinung, sowie sie der genannte ausgezeichnete Optiker beschreibt, hier wiedergeben.

Meist bediente sich Jamin zur Darstellung der Farbenringe zweier gleichseitigen, gleichgrofsen Prismen von Flintglas, an deren einem eine sphärische Fläche von 12 bis 13 Meter Halbmesser angeschliffen war. Die ebene Fläche des zweiten Prisma's, welche die sphärische Fläche des ersteren in einem Punkte berührte, war vertical über der Mitte eines horizontalen Theilkreises aufgestellt. Das Licht der Sonne oder einer Carcel'schen Lampe durch prismatische Zerlegung oder ein rothes Glas homogen gemacht, durch ein Nikol'sches Prisma geradelinig polarisirt, fiel auf die Prismen und die Ringe wurden durch ein doppelbrechendes Prisma betrachtet.

Wenn das Licht rechtwinklig zur Einfallebene schwingt, ist das Phänomen das gewöhnliche, wie es die Theorie bereits vollständig erklärt hat. Schwingt das Licht dagegen in der Einfallebene, so nimmt, wenn der Einfallwinkel von 0° aus wächst, die Helligkeit ab, die Durchmesser der Ringe dagegen wachsen bis zu einer gewissen Grenze, bei welcher sie einige Zeit stationär zu bleiben scheinen, um dann rasch bis zum Polarisationswinkel abzunehmen. Der schwarze Fleck der Mitte hat sich dann in einen hellen Fleck verwandelt, überhaupt hat jeder dunkle Ring die Stelle des vorhergehenden hellen eingenommen, die Gangunterschiede sind sämmtlich um eine Viertel-Welle gewachsen.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 169.

Nimmt die Incidenz noch weiter zu, so wächst die Helligkeit, die Ringdurchmesser nehmen ab, und der erste dunkle Ring zieht sich wieder in einen dunklen Centralfleck zusammen und wird seinerseits durch den folgenden hellen Ring ersetzt. Von da an wachsen die Ringe wieder und nehmen allmälig die Stelle ein, welche die gewöhnliche Theorie ihnen anweist. Newton'sche Farbenringe.

Jamin bemerkt, dafs das Licht vollständig in der Einfallebene schwingen müsse, wenn die angegebenen Erscheinungen deutlich hervortreten sollten, und dafs man dieselben nicht verwechseln dürfe mit den Phänomenen, welche eine dünne Schichte zwischen Glas und Metall, oder zwischen zwei durchsichtigen Substanzen von sehr ungleichem Brechungsvermögen zeige, oder welche beobachtet werden, wenn das Brechungsverhältnifs der Substanz, woraus die dünne Schichte besteht, zwischen denjenigen der beiden angrenzenden Körper liege.

Machen die Schwingungen des polarisirten Strahles irgend einen Winkel mit der Einfallebene, so sind die Ringe durch die Uebereinanderlagerung der beiden Systeme gebildet, welche den vorher gedachten Hauptrichtungen entsprechen. Die hervorstechendsten Eigenthümlichkeiten der unter diesen Umständen sehr verwickelten Erscheinung sind die folgenden.

Man kann im reflectirten Lichte nach Belieben die Ringe mit schwarzer oder mit heller Mitte hervortreten lassen, allein durch Aenderung in der Stellung des analysirenden Prisma's, wenn nämlich die Incidenz nicht viel von dem Polarisationswinkel verschieden ist. Bei andern Einfallwinkeln erleiden zwar die hellen Ringe Aenderungen, wenn man das analysirende Prisma dreht, die dunkeln Ringe aber bleiben unverändert; bei sehr kleinen und sehr grofsen Einfallwinkeln sieht man die beiden Systeme (mit schwarzer und weifser Mitte) gleichzeitig, um so mehr, als die Ringe in beiden nicht einerlei Abstand und Färbung haben.

Unter dem Polarisationswinkel selbst gewährt die Erscheinung bei gleichmäfsiger Drehung des analysirenden

Newton'sche Farbenringe.

Prisma's den Anblick, als ob stets neue Ringe aus der Mitte hervorträten und die vorhandenen weiteren Ringe nach Aufsen drängten, während bei entgegengesetzter Drehung des Nikols die Ringe sich nach der Mitte hin zusammenzuziehen und daselbst zu verschwinden scheinen.

Im gebrochenen Lichte beobachtet man analoge Erscheinungen, wie im reflectirten, wenn das Licht nicht gerade in einer der beiden Hauptrichtungen schwingt. Es behält seine geradelinige Polarisation in der Mitte der durchgelassenen und reflectirten hellen Ringe, wird aber in den sie trennenden Zonen depolarisirt.

Wenn das polarisirende und analysirende Prisma parallel gerichtet sind, hat man bei jeder Incidenz die Ringe mit dunkler Mitte, und Jamin bemerkt, dafs die Schärfe, womit die hellen und dunkeln Ringe bei Beleuchtung mit Sonnenlicht sich voneinander abzeichnen, dieses Ringsystem, wenn man es mittelst einer Linse in gröfsere Entfernung projicire, als eines der prachtvollsten optischen Phänomene erscheinen lasse.

Es giebt immer ein Azimut des analysirenden Prisma's, und zwar vermindert sich dasselbe bei wachsendem Einfallwinkel, für welches die Ringe mit heller Mitte, und zwar in sehr scharfer Abzeichnung hervortreten.

In einer zweiten Abtheilung seiner Arbeit behandelt Jamin die Aenderungen, welche die Newton'schen Ringe in der Nähe des Winkels der totalen Reflexion erleiden. Die Theorie derselben ist nicht in der nämlichen exacten Weise durchgeführt, wie für den vorigen Fall, sondern nur in allgemeinerer Weise angedeutet. Die besonderen Erscheinungen sprechen sich nur in homogenem Lichte, namentlich demjenigen der gesalzenen Alkoholflamme in hinreichend deutlicher Weise aus. In dem Moment, wo die Ringe dem Lichte der totalen Reflexion weichen, sieht man jeden der dunkeln Ringe sich mit mehreren feineren schwarzen Ringen umgeben. Sehr deutlich wird die Erscheinung, wenn man das einfallende Licht aus einer engen Spalte austreten läfst. Zuerst

säumt sich jeder dunkle Ring mit einem sehr leuchtenden Streifen, und das Ganze gewinnt das Ansehen, als wenn erhabene Ringe einerseits stark beleuchtet, andererseits beschattet wären. Bei wachsender Incidenz treten aus den hellen Ringen, gleichsam als Furchen von geringerer Tiefe, feinere schwarze Ringe hervor, sie werden breiter, bis endlich die Incidenz der totalen Reflexion erreicht ist. — Jamin bemerkt, dafs man bei der gewöhnlichen Art, die Theorie zu behandeln, nicht in Anschlag bringe, dafs das 4, 6, 8 oder mehrmals in der dünnen Schichte reflectirte Licht diese Schichte an Stellen von ungleicher Dicke durchdringe; nehme man auf diesen Umstand Rücksicht, so gewinne man noch Interferenzstreifen anderer Ordnung von geringerer Intensität, als die primären, wegen der Schwächung des Lichtes bei wiederholter Reflexion. Indem Jamin die nämliche Theorie auf die Herleitung der Erscheinung anwendet, wie sie in der Nähe des Winkels der totalen Reflexion im gebrochenen Lichte zu Stande kommen mufs, findet er, dafs hier die dunkeln Streifen sich mit mehreren anderen dunkeln Linien von ungleicher Stärke und in unregelmäfsiger Anordnung säumen, welche breiter werden und sich mehr und mehr trennen, bis endlich der Winkel der totalen Reflexion erreicht wird. Zwischen zwei ebenen Prismenflächen, welche einerseits in inniger Berührung, andererseits durch einen aufgeleimten dünnen Papierstreifen getrennt sind, bilden sich die Streifen ganz nahe bei dem Winkel der totalen Reflexion in einer Weise aus, welche mit der Vertheilung der Fraunhofer'schen Linien im Sonnenspectrum grofse Aehnlichkeit hat.

Newton'sche Farbenringe.

Haidinger (1) hat bemerkt, dafs man auf frischen Spaltungsflächen des Glimmers, wenn man sie durch eine Glasröhre anhaucht, durch die regelmäfsige Verdichtung des Dampfes Farbenringe erhält. Hat die Fläche längere Zeit an der Luft gelegen, oder ist sie nur einmal mit einem

Farbenringe auf frischen Spaltungsflächen des Glimmers.

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 246.

Läppchen abgerieben, so verliert sie die angeführte Eigenschaft.

Farbe eines Dampfstrahls. R. Phillips (1) fand, dafs ein Dampfstrahl, je nach dem Druck, unter welchem er ihn aus einem Kessel austreten liefs, verschiedene Farben zeigte, wenn man ihn so betrachtete, dafs er sich gegen weifse Wolken projicirte. Im reflectirten Lichte nahm Phillips orangefarbene, rothe, violette und blaue Färbungen wahr; die Farben des durchgelassenen Lichtes waren lebhafter und stets zu denjenigen des reflectirten Strahles complementär. Hieraus schliefst Phillips, dafs diese Farben sämmtlich durch Interferenz in feinen Wassertröpfchen entstehen. — Clausius (2) findet sich hierdurch veranlafst, an seine physikalisch-mathematischen Entwickelungen (3) über die blaue Farbe des Himmels und über Morgen- und Abendröthe zu erinnern, in welchen er gezeigt hat, dafs diese Farben, aber auch nur blau und orangeroth, durch Interferenz nicht in Wasser*tropfen*, sondern in Wasser*bläschen* mit dünnen Häuten entstehen; und dafs, wenn die Dicke der Interferenz gebenden Schichte wächst, jene Farben nicht durch andere ersetzt, sondern mit andern gemischt und somit allmälig in Weifs übergeführt werden.

Bemerkungen über das prismatische Spectrum. In einer kurzen Note, welche insbesondere auf die im vorjährigen Berichte (4) erwähnte Mittheilung von Broch über die Fraunhofer'schen Linien Bezug nimmt, bemerkt Merz (5), dafs die auffallenden, von Broch namentlich in der Gegend D und zwischen G und H des Spectrums gesehenen Abweichungen von den Fraunhofer-schen Aufzeichnungen wohl nur durch die atmosphärischen Zustände des Beobachtungsortes und der gewählten Tagesstunden herbeigeführt sein könnten. Das Spectrum, wie es

(1) Phil. Mag. [4] IV, 128; Edinb. Phil. J. LIII, 264. — (2) Phil. Mag. [4] IV, 416; Edinb. Phil. J. LIV, 166. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 184. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 152. — (5) Pogg. Ann. LXXXV, 458.

Mossotti (1) in Pisa gesehen, habe übrigens ganz mit dem Münchener gestimmt. — Bei dieser Gelegenheit bemerkt Merz weiter, dafs in dem nach ihm benannten optischen Institute in München keineswegs jetzt noch mit Fraunhofer'schem Flintglase gearbeitet werde, dafs es vielmehr gelungen sei, reines, von den feinsten Wellen freies Glas von noch gröfserer Brechkraft und in noch gröfseren Dimensionen darzustellen, als das ursprünglich Fraunhofer'sche.

Bemerkungen über das prismatische Spectrum.

Stokes (2) hat gezeigt, dafs man allein nach den eigenthümlichen dunkeln Linien, welche gewisse Substanzen, auch wenn das Licht nur äufserst geringen Mengen derselben auf seinem Wege begegnet ist, im prismatischen Spectrum erzeugen, auf die Gegenwart jener Körper mit Bestimmtheit schliefsen könne. Es gelang ihm, sehr geringe Mengen von Uran und von Mangansäure, welche auf keine andere Art zu entdecken gewesen wären, auf diesem Wege nachzuweisen.

Die dunkeln Linien als Reagens.

Die Discussion über die von Zantedeschi entdeckten Längsstreifen im Sonnenspectrum, welche nun schon eine Reihe von Jahren fortgeht (3), ohne dafs dieses Phänomen auch nur durch eine einzige wissenschaftliche Anwendung an Interesse gewonnen hätte, ist in diesem Jahre von Babinet (4) aufgenommen worden. Er glaubt, wie diefs auch schon von Ragona-Scina (5) geschah, die Erscheinung auf Interferenz zurückführen zu können. Die angewendete Linse soll, wie im Scintillometer Arago's (6), in Abständen, kürzer wie die Brennweite der Linse, abwechselnd helle und dunkle Räume erzeugen, welche dann von dem Prisma in Längsstreifen ausgezogen werden. Die

Längsstreifen im Sonnenspectrum.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 167. Die Originalabhandl. heifst: sulle proprietà degli spettri di Fraunhofer, Pisa 1845. — (2) Instit. 1852, 392. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 198; f. 1849, 115; f. 1851, 151. — (4) Compt. rend. XXXV, 413; Instit. 1852, 309; vgl. auch Compt. rend. XXXV, 433. — (5) Jahresber. f. 1851, 151. — (6) Jahresber. f. 1851, 186.

Längsstreifen im Sonnenspectrum.

nähere experimentelle Bestätigung dieser Theorie hat Babinet dem Entdecker Zantedeschi überlassen zu müssen geglaubt.

Porro (1) hat auf den nämlichen Gegenstand bezügliche Messungen mitgetheilt.

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

Von Helmholtz sind zwei wahrhaft classische Arbeiten über die Farbe der verschieden brechbaren Strahlen und die aus ihrer Zusammensetzung hervorgehenden Mischtöne erschienen.

Die historische Einleitung zu der Abhandlung über den letzteren Gegenstand (2) dürfen wir um so mehr hier übergehen, als das Wesentliche derselben in einem früheren Berichte bereits von uns mitgetheilt wurde (3). Als Grundfarben, durch deren Mischung alle übrigen entstanden gedacht werden könnten, nahm Leonardo da Vinci Roth, Gelb, Grün und Blau, Waller Roth, Gelb und Blau, Wollaston Roth, Grün, Blau und Violett, Young Roth, Grün und Violett an. Helmholtz bemerkt, die Zurückführung auf drei Grundfarben habe bei verschiedenen Beobachtern dreierlei verschiedenen Sinn: 1) entweder dafs die Grundfarben solche seien, aus welchen alle möglichen anderen zusammengesetzt seien, oder sich mindestens zusammensetzen liefsen; 2) oder dafs, wie Mayer und Brewster annehmen, die Grundfarben (Roth, Gelb und Blau) dreierlei objectiven Arten des Lichtes entsprechen; 3) oder dafs, wie Young annimmt, die Grundfarben dreierlei verschiedenen Grundempfindungsarten der Sehnerven entsprechen, aus

(1) Compt. rend. XXXV, 479. — (2) Müller's Archiv f. Anatomie und Physiologie 1852; Pogg. Ann. LXXXVII, 45; Phil. Mag. [4] IV, 519; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 500. — (3) Jahresber. f. 1849, 115. — Dafs die von Helmholtz erwähnte Arbeit von Waller über Classification der Farben (Phil. Trans. 1686) noch vor Newton's Untersuchungen über Zerlegung des weifsen Lichtes durch das Prisma erschienen sei, kann nicht richtig sein, da Newton die gedachten Untersuchungen schon im Jahre 1666 anstellte und 1672 der königl. Gesellschaft die Resultate mittheilte.

welchen die übrigen Farbenempfindungen zusammengesetzt seien.

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

Auf die zweite Ansicht bezieht sich die zweite Arbeit von Helmholtz, welche wir unten näher besprechen werden. Die beiden andern hat der genannte Forscher einer sorgfältigen Prüfung mit Hülfe der prismatischen Farben unterworfen.

In einen schwarzen Schirm schnitt Helmholtz zwei unter 45° gegen die Verticale geneigte Spalten, welche in Gestalt eines V zusammenstiefsen, beleuchtete sie mit Tageslicht und zerlegte die durchgehenden Strahlen mit einem reinen, vor dem Objectivglase eines Fernrohrs vertical und in der Lage der kleinsten Ablenkung aufgestellten Flintglasprisma. Die schiefen Grenzlinien der parallelogrammförmigen Spectra gehen den Spalten parallel, ebenso die Fraunhofer'schen Linien, A, B, D, E, b, F, G, H, welche man deutlich genug in beiden Farbenbildern bemerkte, und in dem Raume, in welchem beide Spectra übereinanderfallen, stellen sich dem Auge sämmtliche Combinationen aus je zwei einfachen Spectrumsfarben dar.

Bringt man das Prisma durch Drehung um die Axe des Fernrohrs aus der verticalen in eine geneigte Lage, so verschiebt sich das eine Spectrum in ein noch schieferes Parallelogramm und wird lichtstärker, das andere stellt sich mehr aufrecht und wird lichtschwächer, so dafs man den zu einer Mischfarbe beitragenden Tönen sehr verschiedenes Verhältnifs der Intensität geben kann. — Da die richtige Beurtheilung der Farben, namentlich der helleren, ins Weifse übergehenden Töne beeinträchtigt wird durch andere in der Nähe befindliche, namentlich gesättigte Farben, so isolirte Helmholtz beliebige zu betrachtende Punkte des gefärbten Feldes dadurch, dafs er das Auge 1 bis 2 Fufse von dem Ocular entfernte und durch eine in diesem Abstande in einem Schirme angebrachte Oeffnung blickte. Das Auge empfängt so nur einen dünnen, von einer kleinen Stelle des Farbenfeldes ausgegangenen Lichtpinsel.

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

Um die zu der Combination beitragenden Elementarfarben zu sehen, kann man entweder von einem Gehülfen abwechselnd die eine oder die andere der schiefen Spalten bedecken lassen, oder in der Oeffnung des Schirms ein kleines Prisma anbringen, welches dann die beiden Elementarfarben nebeneinander stellt. — Bei Betrachtung sehr weifslicher Mischfarben bedarf das Auge öfterer Ruhe, um ein delicates Unterscheidungsvermögen zu behalten.

Folgendes an sich leicht verständliches Schema drückt die Resultate der Beobachtungen von Helmholtz aus:

	Violett	*Blau*	*Grün*	*Gelb*	*Roth*
Roth	Purpur	Rosa	Mattgelb	Orange	Roth
Gelb	Rosa	Weifs	Gelbgrün	Gelb	
Grün	Blafsblau	Blaugrün	Grün		
Blau	Indigblau	Blau			
Violett	Violett				

Das von den seither angenommenen Vorstellungen am Meisten abweichende Resultat ist die Mischung von Gelb und Blau zu Weifs. Das angewendete Gelb lag zwischen D und E, dreimal näher bei letzterem, das Blau erstreckte sich von der Mitte zwischen F und G bis G. Durch die genannten Strahlen ist das Spectrum in einen vorzugsweise rothen, einen vorzugsweise grünen und einen violetten Raum abgetheilt. Die Farben des ersten Raumes verbinden sich mit denjenigen des zweiten zu gelben Tönen, mit Uebergängen in Roth, Fleischroth, Weifs und Grün, die Farben des zweiten und dritten Raumes zu blauen Tönen, mit Uebergängen in Grün, Weifs und Violett, die des ersten und dritten Raumes zu Purpurroth, mit Uebergängen in Fleischfarben, Rosa und Violett. Weifs kann nur aus passender Vereinigung von Strahlen aus den drei Räumen entstehen. Helmholtz hat mittelst eines besonderen Apparates mehrere solcher Combinationen dargestellt. Er erhielt Weifs aus Roth, Grün und Violett, welche die folgenden Paare von Complementärfarben liefern:

einfaches	Roth und	zusammengesetztes	mattes Blaugrün
„	Grün „	„	Purpurroth
„	Violett „	„	mattes Gelb

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

Dem Ansehen nach unterscheiden sich das Blaugrün und Gelb von gewissen prismatischen Farbentönen nur durch mindere Sättigung; allein die letzteren haben nicht die Eigenschaft, mit einfachem Roth und Violett Weiſs zu geben.

Aus Mischung blauer und gelber Farbmaterialien in Pulverform erhält man niemals Weiſs, sondern immer Grün. Helmholtz ist der Ansicht, daſs die in einer solchen Mischung oberflächlich liegenden blauen Theilchen nur Blau, die gelben nur Gelb reflectiren und diese Strahlen zusammen Weiſs geben, daſs aber ein Theil des Lichtes durch die erste oder die paar ersten Schichten von Pulverkörnchen dringe und aus dieser Tiefe reflectirt grün zurückkehre, weil die feinen Theilchen des blauen Farbstoffs auch Grün und Violett, die des gelben Farbstoffs auch Roth und Grün durchlassen. — Indem Helmholtz am Umfang eines Farbenkreisels Sectoren von Gummigutti oder Chromgelb mit solchen von Bergblau oder Ultramarin wechseln lieſs, in der Mitte des Kreisels aber ein Feld mit der Mischung jener Farbstoffe anlegte, erhielt er hier Grün, während bei der Umdrehung des Kreisels der Rand grau erschien (1).

Eine sehr einfache und bequeme Methode, welche Helmholtz angiebt, um die Combinationsfarbe aus zwei Tönen in verschiedenem Verhältnisse ihrer Intensität zu beobachten, verdient eine besondere Erwähnung. Man legt

(1) Keineswegs um einen Zweifel an der Richtigkeit der eben angeführten Resultate auszudrücken, sondern um die Beseitigung jedes Einwurfs zu veranlassen, erlaubt sich Referent daran zu erinnern, daſs man ein Feld, welches mit dicht aneinander liegenden blauen und gelben Linien bezogen ist, aus einer über der deutlichen Sehweite liegenden Entfernung sehr bestimmt grün sieht. Referent muſs übrigens zufügen, daſs er bei Betrachtung der scharfen Grenzlinie eines gesättigten blauen und gelben Feldes die mit Abweichungskreisen bedeckte Zone niemals grün, sondern weiſslich, meiſst mit einem Stich ins Rothe sah.

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

auf eine schwarze Unterlage die zwei Pigmentscheibchen, deren man sich bedienen will, etwa zwei farbige Oblaten, und stellt zwischen ihnen vertical eine durchsichtige Spiegelplatte auf. Man kann dann das reflectirte Bild der vorderen Scheibe mit der direct durch die Platte gesehenen hinteren Scheibe leicht zur Deckung bringen und durch Neigen der Spiegelplatte verschiedene Verhältnisse der Intensität beider zu combinirenden Bilder hervorbringen. Auch auf diesem Wege sieht man Blau und Gelb nicht zu Grün, sondern zu Weifs sich vereinigen.

Newton hatte angegeben, dafs man jede prismatische Farbe durch Vereinigung der beiden angrenzenden Töne hervorbringen könne. Helmholtz hat diefs bestätigt und gefunden, dafs die Mischfarbe, gegen die einfache prismatische Farbe gehalten, immer weifslicher und matter wird, je weiter die combinirten Farben von jener abstehen. — Roth und Violett liefs Newton sich im Farbenkreise aneinanderschliefsen und unterwarf sie dem nämlichen Gesetze, wie die anderen Farben. Helmholtz bemerkt, dafs die Nachahmung des Violett aus Indigblau und etwas Roth schlecht, die Nachahmung des Roth durch Orange mit Violett noch viel unvollkommener gelinge.

Um alle Farbentöne des Spectrums durch Vereinigung möglichst weniger Farben zu erreichen, braucht man wenigstens fünf Farben, nämlich : Roth, Gelb, Grün, Blau, Violett. Will man sich auf drei Grundfarben beschränken, so wird man nach dem Vorgang von Young Roth, Grün und Violett wählen müssen, da Roth und Violett sich nicht rein durch Mischung darstellen lassen.

Wir haben in einem früheren Berichte (1) mitgetheilt, wie die Ansicht Brewster's, wonach Roth, Gelb und Blau sich über die ganze Länge des Spectrums in verschiedenem Grade der Intensität verbreiten, die Farbe eines Strahls also keineswegs von Schwingungsdauer und Brechbarkeit abhängen

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 197 u. 198.

solle, ohne besonderen Erfolg von Airy, Melloni und Draper bekämpft wurde. Nunmehr hat Helmholtz (1) eine gründliche experimentelle Kritik der Brewster'schen Ansicht gegeben, welcher gegenüber dieselbe sich nicht länger wird behaupten können. Obgleich Brewster nirgends eine detaillirte Beschreibung der Methode gegeben hat, nach welcher er seine Fundamentalbeobachtungen über den Einflufs absorbirender Mittel auf verschiedene Theile des prismatischen Spectrums machte, so theilt doch Helmholtz die Meinung Melloni's und Draper's nicht, dafs ein unreines Spectrum, in welchem Farben verschiedener Brechbarkeit sich deckten, die Ursache der besonderen Wahrnehmungen Brewster's gewesen sei. Dagegen macht er aufmerksam auf die Zerstreuung und Reflexion, welche das durch einen Spalt ins dunkle Zimmer dringende Licht an den Oberflächen und in der Masse auch des reinsten Flintglasprismas, ferner an den Flächen und in der Masse des zwischen Fernrohr und Auge eingeschalteten färbenden Mediums erleide, endlich auf die mehrfachen Reflexionen, welche zwischen eben diesen Flächen und der Oberfläche der Hornhaut eintreten müssen. Seien auch alle diese Einflüsse gering, so reiche dieser unregelmäfsig ins Auge gelangende Lichtantheil doch hin, den Ton solcher Farben des Spectrums, welche vorher durch Absorption ebenfalls bedeutend geschwächt seien, merklich zu trüben. Durch Einschalten der färbenden Medien vor dem lichtgebenden Spalt, durch Anwendung sehr vollkommener Flintglasprismen, deren sämmtliche Flächen, mit Ausnahme der beiden brechenden, sorgfältig geschwärzt sind, läfst sich die angegebene Fehlerquelle in hohem Grade schwächen. — Nicht zu beseitigen ist dagegen der Umstand, dafs der Netzhaut eine nicht unbedeutende Menge im Innern des Auges zer-

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 501; Phil. Mag. [4] IV, 401; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 458; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 69; Arch. ph. nat. XXII, 123; Instit. 1853, 101.

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

streuten und mehrmals zurückgeworfenen Lichtes zukommt, und wenn verschiedenfarbiges Licht gleichzeitig ins Auge dringt, so kann keine der betrachteten Farben vollkommen rein gesehen werden. Ihr Ton wird um so unreiner werden, je mehr ihre eigene Intensität durch Absorption vorher verloren hat. Helmholtz hat den Beweis geführt, dafs von diesem Einflufs vornehmlich der Erfolg des Versuchs herrührte, auf welchen Brewster ein vorzügliches Gewicht legt, der nämlich, dafs das durch Smalteglas noch sichtbare gelbe Band sich immer mehr ins Weifse zieht, ein je dickeres Glas man anwendet. Ein solches Glas läfst nämlich durch : das äufserste Roth mit den Linien A und B, ein röthliches Orange zwischen C und D, sehr schwach, ein etwas stärkeres gelbes Band, einerseits ins Orange, andererseits ins Graue ziehend, ferner jenseits eines dunkeln Zwischenraumes Blau und Violett, also Farben genug, welche ihre diffusen Strahlen dem Gelb beimischen können, so lange man das ganze Spectrum ins Auge fallen läfst. Auch erhielt Helmholtz in der That das nämliche Resultat, wie Brewster. Dasselbe fiel aber ganz anders aus, als das Spectrum des ersten Prismas mittelst einer Linse auf einem Schirme entworfen wurde, welcher durch einen Spalt nur ein schmales Band, etwa das der Absorption durch Smalteglas entgangene Gelb, gehen liefs, so dafs der hinter dem Schirme befindliche Beobachter dasselbe mittelst eines zweiten reinen Prismas auf seine Zusammensetzung untersuchen konnte. Die dem Gelb im ersten Spectrum beigemischten weifsen Strahlen hatten keineswegs gleiche Brechbarkeit mit dem Gelb, sondern wurden in ein äufserst lichtschwaches Spectrum zerlegt, in welchem das Gelb rein und glänzend hervortrat.

Helmholtz bemerkt weiter, dafs die Contrastwirkung die Beurtheilung nebeneinanderliegender Felder beeinträchtige, namentlich wenn beide von sehr verschiedener Intensität seien. Die bezüglichen Erfahrungen Brücke's (1)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 194.

glaubt Helmholtz dahin modificiren zu müssen, dafs bei sehr starkem Lichte sich immer die nämliche Farbe über das dunklere Feld ausgiefse, welche das hellerleuchtete hat, während bei schwachem Lichte immer die Complementärfarbe inducirt werde, namentlich dann lebhaft, wenn man das Auge hin und her wandern lasse. Roth giebt leichter die Complementärfarbe, als Grün und Violett. — Bei Absorption des Spectrums durch Portwein, Perubalsam, Pech oder Schwefelbalsam sah Brewster das Grün über den Ort des Gelb und Orange bis ins Roth herein reichen. Helmholtz schlofs schon daraus auf eine subjective Farbentäuschung, dafs bei bewegtem Auge das Grün noch weiter ins Roth vorrückte, als bei ruhendem Blicke. Bei Isolirung der einzelnen Farbenbänder mittelst des zweiten Schirms sah man Gelb und Orange in natürlicher Färbung, ohne eine Spur von Grün. Diese Beispiele werden genügen, zu zeigen, wie schlagend die Kritik von Helmholtz ist, und es wird nicht nöthig sein, die Widerlegung jedes einzelnen Brewster'schen Resultates hier im Detail zu erörtern.

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

Bei einigen Versuchen Brewster's kommt, wie Helmholtz bemerkt, noch eine andere physiologische Thatsache in Betracht, dafs nämlich dasselbe homogene Licht bei verschiedener Lichtstärke nicht gleiche Farbeneindrücke hervorruft. Bei blendender Helligkeit scheinen alle Farben in Weifs überzugehen. Selbst bei Roth, welches diese Erscheinung am Schwersten zeigt, hat Helmholtz bei hoher Intensität den Uebergang in Hellgelb bemerkt. Es erklärt sich daraus, warum der schmale gelbe Streif, welcher dem Flintglasspectrum des Tageslichtes eigen ist, im Sonnenspectrum in ein breites Band übergeht. Wenn man seine Intensität durch gekreuzte Nikols mehr und mehr schwächt, sieht man in gleichem Mafse die Breite des gelben Bandes abnehmen.

Merkwürdiger Weise ist ganz gleichzeitig mit der Helmholtz'schen Kritik der Brewster'schen Beobachtungen und der darauf gebauten Schlüsse noch eine zweite

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

von F. Bernard (1) erschienen, in welcher zudem die nämlichen Bedenken und Gegengründe geltend gemacht worden sind. Auch Bernard hat sich überzeugt, welchen Täuschungen man ausgesetzt ist, wenn man das durch Absorption veränderte Spectrum nicht unmittelbar mit dem unveränderten vergleichen kann, und wenn bei Beurtheilung eines Farbentones die durch benachbarte Farben verursachte subjective Wirkung nicht vermieden wird. Er hat ferner wahrgenommen, dafs oft schon Intensitätsunterschiede allein einen ungleichen Farbeneindruck bedingen, wie namentlich, dafs Orange und Grün bei zunehmender Intensität sich dem Gelb, Gelb und Roth endlich sich dem Weifs zu nähern scheinen; dafs bei abnehmender Lichtstärke das Roth in Purpur, das Blau in einen violetten Ton übergeht; dafs endlich bei noch gröfserer Entfernung des Schirms, worauf man das prismatische Spectrum aufgefangen hat, alle Farben verschwinden bis auf einen grau-grünen Streifen, welcher der hellsten Stelle des Spectrums entspricht. Wir wollen hier in das Einzelne der zum Theil sehr sinnreichen Versuche Bernard's, soweit sie nur einen kritischen Zweck haben, nicht eingehen und aus diesem Theile der vorliegenden Arbeit nur noch das Verzeichnifs der absorbirenden Mittel aufnehmen, mit Hülfe deren Bernard einzelne Strahlen aus dem Spectrum isolirte, während alle übrigen durch Absorption zurückgehalten wurden.

1) Manche Gläser lassen nur das äufserste Roth durch; verbindet man weniger dunkle rothe mit blauen Gläsern, so kann man das Spectrum bis auf die jenseits der Linie A liegenden rothen Strahlen auslöschen. Will man den nämlichen Zweck mit gewissen rothen Flüssigkeiten oder mit dichromatischen Mitteln, wie Chromchlorid, schwefels. Chromoxyd, Chromalaun erreichen, so mufs man noch ein rothes Glas zufügen, um die grünen und blauen Strahlen vollständig wegzunehmen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 385.

2) Um das Orange zwischen C und D allein zu haben, verbindet man ein oder zwei hellrothe Gläser mit einem dunkelgrünen Glase. Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

3) Das Gelb in der Nähe von B erhält man durch Verbindung einer Lösung von saurem chroms. Kali (oder braunem oder orangefarbigem Glase) mit einer Lösung von schwefels. Nickeloxydul (oder grünem Glase) und einem dunkelblauen Glase. Letzteres dient, um die orangefarbenen Strahlen wegzunehmen.

4) Das Grün diesseits der Linie E kann man durch eine Verbindung smaragdgrüner Gläser isoliren. — Das Grün von E bis etwas jenseits F erhält man durch eine Mischung von schwefels. Chromoxyd mit saurem schwefels. Kali, verbunden mit einem hellgrünen Glase.

5) Das Blau beiderseits der Linie F erhält man durch Lösung von Chromalaun mit saurem chroms. Kali, verbunden mit einem hellgrünen Glase. — Das Blau zwischen F und G isolirt eine Lösung von Berlinerblau in Oxalsäure.

6) Eine hinreichend concentrirte Lösung von schwefels. oder salpeters. Kupferammoniak läfst die blauen und violetten Strahlen durch.

Bezüglich der Absorptionsgesetze adoptirt Bernard die allgemein angenommene Ansicht, dafs die Schwächung des Lichtes nach einer geometrischen Reihe wachse, wenn die Dicke der absorbirenden Schichte in arithmetischer Reihe zunimmt. Ist ε der Bruchtheil, welcher (abgesehen von der Reflexion an der Vorder- und Hinterfläche der Schichte) von der Einheit der Lichtstärke allein durch Absorption in einer Schichte von der Einheit der Dicke verloren geht, so heifst $1 - \varepsilon = a$ der Durchgangscoëfficient, und bei einer Dicke e ist die Intensität des durchgelassenen Strahls, welcher mit der Lichtstärke 1 auffiel, $= a^e$; für nicht homogenes, z. B. für weifses Licht, mufs die Summe vieler Glieder : $\Sigma\,(i\,.\,a^e)$ angenommen werden, worin durch die verschiedenen Werthe von i die ungleiche Intensität der in

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

dem auffallenden Lichte enthaltenen Farbenstrahlen ausgedrückt wird. Bernard zeigt, wie durch gewisse Werthe von i und a die dichromatischen Mittel bedingt sind.

Der zur Messung der Absorption bestimmte Apparat besteht aus zwei Metallröhren, welche an ihrem vorderen Ende polarisirende, an ihrem hinteren Ende, welches in eine dunkle Kammer mündet, analysirende Nikols tragen. Das Azimut dieser letzteren kann an Verticalkreisen abgelesen werden. Die durch die Röhren gegangenen Lichtbüschel werden in der Kammer an den Hypothenusenflächen zweier Prismen so zurückgeworfen, dafs sie beide dicht neben einander auf eine mit den Linsen des Galileischen Fernrohrs versehene Ocularröhre fallen und hier bezüglich ihrer Lichtstärke mit einander verglichen werden können. Waren sie bei der Nullstellung der analysirenden Prismen gleich hell und wird das eine Büschel irgend einer absorbirenden Wirkung unterworfen, so mufs man dem analysirenden Nikol des zweiten Büschels ein gewisses Azimut α geben, damit wieder gleiche Lichtstärke eintritt. Die Intensität ist dann im Verhältnifs von $1 : \cos^2 \alpha$ vermindert. — Bezüglich der besonderen Vorsichtsmafsregeln, der Correctionen und der Beschreibung der angewendeten Lichtquellen verweisen wir auf die Abhandlung selbst. Bernard schreibt seinem Instrumente die Eigenschaften eines guten Photometers zu, und um sich der Genauigkeit der Bestimmungen zu versichern, prüfte er mit dem Apparat das Gesetz der Abnahme der Lichtstärke mit wachsender Entfernung und fand eine befriedigende Uebereinstimmung.

Ist r der Bruchtheil der Einheit der Lichtstärke, welcher an der Grenzfläche des absorbirenden Mittels zurückgeworfen wird, so ist der durch dieses Mittel gehende Lichtantheil K ausgedrückt durch : $K = \frac{(1-r)^2 a^e}{1-r^2 a^{2e}}$, für eine Dicke e' hat man einen entsprechenden Ausdruck für K' und man findet $\frac{K'}{K} = a^{e'-e} \left\{\frac{1-r^2 a^{2e}}{1-r^2 a^{2e'}}\right\}$. Entwickelt man

diesen Werth in eine nach Potenzen von r fortgehende Reihe, so sieht man leicht, dafs sich derselbe für kleine Werthe von r und eine beträchtliche Absorption äufserst nahe auf $a^{e'-e}$ reducirt. Für Glas z. B. ist r sehr nahe $= 0,04$ und wenn man die Einheit der Dicke so wählt, dafs $a = \frac{1}{2}$, wenn man $e = 1$, $e' = 2$ nimmt, so ist der Fehler nur $- 0,0006$.

Die prismatischen Farben und ihre Zusammensetzung.

Auch wenn a der Einheit nahe kommt, kann man immer noch $K = (1 - r)^2 a^e$, $K' = (1 - r)^2 a^{e'}$ setzen; ist aber der Brechungscoëfficient des Mittels bedeutend höher als der des Glases, so können die mit r^2 multiplicirten Glieder in der obengedachten Reihe nicht mehr vernachlässigt werden.

Die Röhre, vor welche die absorbirenden Schichten gesetzt wurden, nannte Bernard die Objectröhre, die andere die Vergleichungsröhre. Bezeichnet ϱ den relativen Werth der Absorption beider Systeme an und für sich und wurden bei Anwendung dreier Schichten A, B und C von den Dicken 1, 2 und 3 die Azimute α, β, γ des Vergleichungsnikols erhalten, so gelten die Gleichungen:

$$\varrho\,(1-r)^2 a = \cos^2\alpha;\ \varrho\,(1-r)^2 a^2 = \cos^2\beta;\ \varrho\,(1-r)^2 a^3 = \cos^2\gamma$$

daher $a = \frac{\cos^2\gamma}{\cos^2\beta} = \frac{\cos^2\beta}{\cos^2\alpha}$ ist. Setzt man dagegen A vor die Objectröhre, eine äufserst dünne Schichte, welche nur die Reflexions-, nicht aber die Absorptionswirkung geben kann, vor die Vergleichungsröhre; oder B vor die erstere, A vor die letztere; oder endlich C vor die erstere, B vor die letztere, und sind die am Vergleicher abgelesenen Azimute λ, μ und ν, so ist:

$$\varrho\,(1-r)^2 a = (1-r)^2 \cos^2\lambda;\ \varrho\,(1-r)^2 a^2 = (1-r)^2 a \cos^2\mu;\ \varrho\,(1-r)^2 a^3 = (1-r)^2 a^2 \cos^2\nu$$

also $\varrho\, a = \cos^2\lambda = \cos^2\mu = \cos^2\nu$.

Bernard erhielt nach diesen beiden Methoden folgende Werthe für a:

	Roth	Orange	Gelb	Grün (2. Art)	Violett
Kronglas (Brechungscoëff. = 1,514)	0,9086 0,9091			0,9627 0,9578	
Lösung von chroms. Kali (1 Milligr. Salz auf 1 Kubikcentim.)	0,9851 0,9755		0,9599 0,9584		
Lösung von schwefels. Kupferammoniak (½ Milligr. Kupfer in einem Kubikcentimeter)		0,5174 0,5225	0,5272 0,5244		0,9523 0,9494

Die oberen Zahlen sind nach der ersten, die unteren nach der zweiten der beiden oben beschriebenen Methoden erhalten.

Die für das Glas erhaltenen Werthe vergleicht Bernard mit den beträchtlich davon abweichenden Bestimmungen Bouguer's, und zeigt, dafs die letzteren nothwendig fehlerhaft seien.

Zum Schlusse verspricht der Verfasser mit Hülfe seines Apparates noch Messungen der Lichtstärke verschiedener Lichtquellen, insbesondere der Gestirne, Bestimmung der Intensitätsänderungen des Sonnenlichts, bedingt durch Höhe, hygrometrischen Zustand der Luft etc., ferner der Lichtabsorption in krystallisirten Mitteln, endlich der Intensität des reflectirten Lichtes unter verschiedenen Einfallwinkeln auszuführen.

Farbenbogen der totalen Reflexion.

Im Farbenbogen der totalen Reflexion beobachtet man, von der concaven Seite nach der convexen vorschreitend, Violett, Blau, Grün. Um den grünen Bogen zieht sich ein schmaler rother Saum, welchen Herschel d.j. als eine Wirkung des Contrastes erklärte. Beer (1) giebt dieser Erklärung eine weitere Stütze, indem er auf die Erscheinung aufmerksam macht, welche man bei Betrachtung eines weifsen Quadrates auf schwarzem Grunde durch ein Prisma wahrnimmt. Die beiden der Prismenkante parallelen Seiten des Quadrates erscheinen als farbige Bogen und der violett-blau-grüne Bogen ist zunächst dem Grün ebenfalls roth, zunächst dem Violett aber gelb gesäumt. Dieser letztere Saum, ohnehin von geringerer Intensität, geht bei der Totalreflexion in dem

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 113.

Weifs des glänzenden Feldes unter. An dem zweiten gelb-orange-rothen Rand des Quadrates bemerkt man neben dem Roth keine, neben dem Gelb nur eine schwach-violette subjective Färbung. Dem entspricht die Beobachtung Herschel's, dafs der Farbenbogen der Totalreflexion im gebrochenen Lichte keine überzählige Nüance aufweist. Farbenbogen der totalen Reflexion.

W. Unger (1) hat, gleichsam als Ankündigung eines eigenen Werkes über Farbenharmonie, einen Aufsatz über diesen Gegenstand veröffentlicht, worin er die vorangegangenen Leistungen von Künstlern und Physikern auf diesem Gebiete kurz characterisirt, und dann seine eigene Ansicht entwickelt. Aus dem Verhältnifs der Schwingungszahlen glaubt er eine den musikalischen Tönen entsprechende Farbenleiter (wie diefs bekanntlich Newton schon anstrebte) aufbauen zu können, nämlich : Farbenharmonie.

Musikalische Benennung	Schwingungszahl	Farbe	Musikalische Benennung	Schwingungszahl	Farbe
C	435 Bill.	Carmoisin (Krapplack)	Fis	615 Bill.	Blaugrün (Laubgrün)
Cis	461	Hochroth (Zinnober)	G	652	Blau (Ultramarin)
D	488	Feuerroth (Mennige)	Gis	691	Indig (Berlinerblau)
Dis	517	Orange	A	720	Violett
E	548	Gelb	B	775	Lilla (Röthlich-Violett)
F	581	Gelbgrün (Saftgrün)	H	821	Braunroth; Purpur.

Die sieben ganzen Töne sind demnach : Roth, Orange, Gelb, Grün, Blau, Violett, Purpur. Auffallend erscheint die Behauptung, dafs die Mischtöne im Sonnenspectrum nicht enthalten seien, da doch in demselben Schwingungen jeder Dauer zwischen etwa 440 und 880 Billionen in der Secunde vorkommen. Ein Braunroth ist freilich am Ende des Violett im Sonnenspectrum, soviel Referent weifs, noch nicht beobachtet worden.

Unger bemerkt noch, dafs dem C duraccorde die Verbindung Roth, Gelb, Blau entspreche, welche man allerwärts in den Gemälden der ersten Meister vorzugsweise angewendet finde. Nur in der Frescomalerei, wo man das reine Roth nicht leicht erreichen könne, werde ein um

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 121.

einen halben Ton tieferer Accord, nämlich Purpur, Orange, Blaugrün vorherrschend, wie man sich bei Betrachtung der Pompejanischen Wandgemälde leicht überzeuge.

Veränderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

J. Herschel hatte zuerst beobachtet, dafs eine Lösung von schwefels. Chinin, sowie von anderen Salzen dieses Alkaloïds, im durchfallenden Lichte farblos, unter gewissen Einfallwinkeln in schöner blauer Farbe spielte. Er hatte dieses aus ziemlich geringer Tiefe von der Lösung zurückgeschickte Licht *epipolisirt* (1) genannt. Brewster hatte ähnliche Erscheinungen an alkoholischen Lösungen von Pflanzenstoffen, in Oelen und einigen starren Körpern wahrgenommen, so z. B., dafs die Bahn eines Bündels Sonnenlichtes in der grün erscheinenden alkoholischen Lösung des Blattgrüns mit blutrother Farbe bezeichnet war. Er nannte die Erscheinung *innere Dispersion*, schrieb sie der Einwirkung suspendirter oder beigemengter heterogener Theilchen zu und war der Ansicht, dafs auch Herschel's Epipolismus nur ein besonderer Fall der inneren Dispersion sei. Stokes (2) hat den Gegenstand einer neuen experimentellen Untersuchung unterworfen und glaubt, dafs der Fall theilweiser Reflexion durch suspendirte fremdartige Theilchen ganz zu trennen sei von einer Erscheinung, welche in vielen ganz homogenen Flüssigkeiten beobachtet werde und sich in allen ihren Einzelheiten nur durch die Annahme erklären lasse, dafs das in die Masse der flüssigen Schichte eindringende und von da aus nach allen Richtungen ausgesendete Licht bei diesem Vorgange eine Aenderung seiner Brechbarkeit und Farbe erleide.

Als Stokes ein reines Sonnenspectrum auf eine Lösung von schwefels. Chinin fallen liefs, welche in einem Glasgefäfse eingeschlossen war, bemerkte er, dafs der gröfsere Theil des sichtbaren Spectrums frei durch die Flüssigkeit ging, und erst von einem Punkte, etwa von der Mitte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 202. — (2) Phil. Mag. [4] IV, 388; Pogg. Ann. LXXXVII, 480; Sill. Am. J. [2] XV, 270.

zwischen den Linien G und H an bis noch eine Strecke jenseits des äufsersten Violett, sah man aus der Flüssigkeit Strahlen von himmelblauer Farbe hervorkommen, und die Schichte, aus welcher dieses Licht hervorkam, war um so dünner, je weiter der Punkt über die äufserste Grenze des sichtbaren Violett hinauslag. Stokes schliefst daraus, dafs die Flüssigkeit, obgleich durchsichtig für beinahe alle sichtbaren Strahlen, fast Dintenschwärze besitze für die unsichtbaren Strahlen, welche brechbarer als das äufserste Violett seien. Durch dunkle Ebenen, welche den blauen, in der Chininschichte gebildeten Raum unterbrechen, sind auch in der Region der unsichtbaren Strahlen solche Stellen angedeutet, wie sie die Fraunhofer'schen Linien im sichtbaren Spectrum bezeichnen, und es hat Stokes auf diese Weise sogar noch mehr dunkle Streifen erhalten, als Becquerel in seiner Abbildung des chemischen Spectrums gegeben hat.

Veränderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

Der Verfasser bemerkt weiter, dafs das erwähnte blaue Licht keineswegs homogen sei, vielmehr durch das Prisma in Strahlen sehr ungleicher Brechbarkeit, jedoch sämmtlich innerhalb der Grenzen des sichtbaren Spectrums zerlegt werde.

Viele Lösungen von Pflanzenstoffen zeigen ähnliche Erscheinungen. Ein Decoct von Krapp in Alaunlösung giebt gelbes und orangegelbes Licht etwa von der Linie D an bis über das äufserste Violett hinaus, eine alkoholische Lösung des Farbstoffs der Blätter reiches rothes Licht von der Linie B an bis noch über die violette Grenze des sichtbaren Spectrums.

Auch viele starre Körper, durchsichtig oder opak, haben nach Stokes die Fähigkeit, die Brechbarkeit des auffallenden Lichtes theilweise zu verändern. Holz, Kork, Papier, Kattun, wollenes Tuch, Elfenbein, Federn, Leder etc. hat der Verfasser in dieser Beziehung untersucht. Die bedeutende Verlängerung des Spectrums bei Auffangung desselben auf Curcumapapier, welche schon J. Herschel

Veränderung in der Brechbarkeit des Lichtes.

beobachtete, erklärt Stokes aus der Veränderung der Brechbarkeit der sonst unsichtbaren Strahlen. Unter den anorganischen Körpern zeichnen sich manche Exemplare von Flufsspath und gewisse Verbindungen des Uranoxyds durch ihren Einflufs auf die Brechbarkeit des Lichtes aus.

Die Veränderung in der Brechbarkeit, bemerkt Stokes, bestehe ganz allgemein in einer Erniedrigung derselben, und entsprechend werde die Farbe der Strahlen in der Farbenscale abwärts gerückt.

Der Verfasser giebt an, dafs die gedachte Klasse von Erscheinungen verschiedener Anwendungen fähig sei. Man könne bestimmen, ob ein starrer oder flüssiger Körper für unsichtbare Strahlen von gröfserer Brechbarkeit als das Violett, entweder für alle, oder für einzelne derselben durchsichtig sei oder nicht. Man habe ein Spectrum nur mit einer Schichte, z. B. eines Absuds von Rofskastanienrinde, oder einer Platte von uranhaltigem Glase (Kanarienglas) aufzufangen. Der Verfasser hat sich weiter mit Hülfe der gedachten Erscheinungen überzeugt, dafs die Alkoholflamme, die Wasserstoffflamme, dafs endlich das Licht des electrischen Funkens überaus reich sind an unsichtbaren Strahlen von sehr hoher Brechbarkeit.

Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten.

Beer (1) hat die Absorption des rothen Lichtes in einigen farbigen Flüssigkeiten gemessen. Unter dem Absorptionscoëfficienten versteht er den Bruchtheil, auf welchen die Amplitude 1 des Lichtes beim Durchgang durch eine Schicht von 1 Decimeter Dicke einer farbigen Flüssigkeit vermindert wird. Wir wollen versuchen, die Methode, nach welcher Beer diesen Coëfficienten bestimmte, in so weit zu erläutern, als sich diefs in Kürze und ohne beigegebene Zeichnung thun läfst. Zwei unter 45° gegen den Horizont geneigte Stahlspiegel stofsen unter einem rechten Winkel in horizontaler Kante zusammen. Ein horizontales Diaphragma begrenzt ein kreisförmiges Feld, welches zur

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 78.

Hälfte von dem einen, zur andern Hälfte von dem andern Stahlspiegel Licht empfängt, das von zwei seitlich aufgestellten Argand'schen Lampen ausgegangen und durch Nikol'sche Prismen so polarisirt ist, dafs das eine Strahlenbüschel seine Schwingungen in verticaler, das andere in horizontaler Ebene vollendet (1). Auf das Feld des Diaphragma's ist eine vertical darüber angebrachte Loupe gerichtet, welche noch mit einem Nikol'schen Prisma und einem nur rothes Licht durchlassenden Glase versehen ist. Die Azimutalstellung dieses zusammen um die Axe einer verticalen Röhre drehbaren Systems wird durch einen Index angezeigt, welcher sich an der Theilung eines Horizontalkreises herbewegt. Gesetzt, der Index zeige auf Null, wenn das eine Feld gerade vollständig verdunkelt ist, so würde das Azimut $\pm$ 45° Felder von gleicher Helligkeit geben, wenn diese in der That von den Stahlspiegeln gleich viel Licht empfingen. Beer brachte nun in den Weg des einen Lichtbüschels die farbige Flüssigkeit in einer horizontalen, an beiden Enden mit Spiegelplatten geschlossenen Röhre von 1 oder 2 Decimetern Länge, und wandte dieselbe nacheinander in verschiedenen Graden der Verdünnung an. Wenn nun dem verticalen Nikol ein Azimut α gegeben werden mufste, um die gleiche Helligkeit der beiden Halbfelder herbeizuführen, so war das Verhältnifs der Amplituden a und A beider Strahlen, also $\frac{a}{A} = \mathrm{tg}\,\alpha$, das Mafs der Schwächung, welche der eine Strahl durch das eingeschobene System erfahren hatte. Es würde diese Gröfse unmittelbar den Absorptionscoëfficienten gleich sein, wenn nicht bei dem Uebergang des Lichtes von Luft in Glas, von dem Glas in die Flüssigkeit und umgekehrt vier Reflexionen stattfänden. Beer nahm den Brechungscoëffi-

Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten.

(1) Es ist erfreulich, dafs Beer den Ausdruck Polarisationsebene aufgegeben und durchgängig durch die Angabe der Schwingungsrichtung und Schwingungsebene ersetzt hat. Das Beispiel eines so ausgezeichneten Optikers kann nicht verfehlen, Nachahmung zu finden. Vgl. Jahresber. f. 1849, 107.

Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten.

cienten des rothen Strahles im Glase n = 1,52, den Brechungscoëfficienten n' in den angewendeten Flüssigkeiten aber durchschnittlich zu 1,33 an. Der aliquote Antheil des Lichtes, welcher der Reflexion entgeht, wird der Theorie zu Folge durch folgende Ausdrücke gegeben :

$$\frac{2}{n+1}, \quad \frac{2}{\frac{n}{n'}+1}, \quad \frac{2}{\frac{n'}{n}+1}, \quad \frac{2}{\frac{1}{n}+1}$$

wonach sich unter Anwendung obiger Zahlenwerthe im Ganzen ein Verlust von 5 pC. durch Reflexion ergiebt. Der Ausdruck für die Schwächung des Lichtes durch Absorption ist demnach $\lambda = \frac{\operatorname{tg} \alpha}{0,95}$, und wenn dieselbe bei der Durchdringung einer Schicht von D Decimeter Dicke erfolgte und μ den Absorptionscoëfficienten bedeutet, so hat man $\lambda = \mu^{D}$, so dafs also :

$$\mu = \left(\frac{\operatorname{tg} \alpha}{0,95}\right)^{\frac{1}{D}}.$$

Beer hat die Formeln in etwas allgemeinerer Form dargestellt, indem er das Azimut des Index bei Verdunkelung des einen Feldes = φ, und die Einwirkung des photometrischen Systems selbst auf die beiden Lichtbündel nicht als gleich voraussetzt, so dafs die gleiche Helligkeit der Felder vor Einschiebung der Absorptionsflüssigkeit durch ein Azimut $\varphi - \psi$ hergestellt werden mufs.

Es ergab sich, dafs die Schwächung des Lichtes nur von der Dicke der durchstrahlten concentrirten Lösung abhänge. Eine Röhre von 1 Decimeter Länge mit einer bei 13°,5 concentrirt dargestellten und dann mit 9 Volumen Wasser verdünnten Lösung von Kupfervitriol gefüllt gab die nämliche Absorption, wie eine Schichte von 2 Decimeter Länge, in welcher 1 Volum der concentrirten Lösung mit 19 Raumtheilen Wasser verdünnt war.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Spalte die Temperaturen, bei welchen die concentrirten Lösungen der verschiedenen Salze dargestellt wurden; sehr nahe bei den

nämlichen Temperaturen wurden auch die in der zweiten Spalte angegebenen Dichten gemessen. Bei dem essigs. Eisenoxyd, dem Eisenchlorid und dem salpeters. Nickeloxydul beziehen sich die Temperaturen nur auf die Messung der Dichte. Die Temperatur von 13° bezieht sich auf die Darstellung der concentrirten Kupfervitriollösung, welche nachher mit 359 und mit 719 Raumtheilen Ammoniak und Wasser verdünnt wurde. Die Brüche für den Grad der Verdünnung enthalten im Nenner die Anzahl der Raumtheile Wasser, welche auf einen Raumtheil der concentrirten Lösung genommen wurden. Die Dicke ist in Decimetern ausgedrückt und die letzte Spalte enthält die Absorptionscoëfficienten, sowie deren Mittelzahlen :

Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten.

Temperatur	Dichte	Verdünnung	Durchstrahlte Dicke	Absorptionscoëfficient	
			Essigs. Kupferoxyd		
10°	1,037	1/9	1	0,0282	0,0298
—	—	—	1	0,0288	
—	—	1/19	2	0,0335	
—	—	—	1	0,0259	
—	—	1/39	1	0,0344	
			Schwefels. Kupferoxyd		
13°,5	1,192	1/9	1	0,0649	0,0658
—	—	1/19	2	0,0633	
—	—	—	1	0,0692	
			Kupferchlorid		
11°	1,531	1/47	1	0,0909	0,0900
—	—	1/95	2	0,0923	
—	—	—	1	0,0868	
			Schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak		
13°	—	1/359	1	0,0962	0,0964
—	—	1/719	2	0,0930	
—	—	—	1	0,0999	
			Schwefels. Nickeloxydul-Kali		
13°,5	—	1/6	1	0,0268	0,0294
—	—	1/3	1	0,0326	
—	—	—	2	0,0289	
			Salpeters. Nickeloxydul		
12°,5	1,518	1/29	1	0,1853	0,1831
—	—	—	2	0,1809	

Absorption des rothen Lichtes in farbigen Flüssigkeiten.

Temperatur	Dichte	Verdünnung	Durchstrahlte Dicke	Absorptionscoëfficient	
			Chromalaun		
13°,5	1,112	$\frac{1}{8}$	1	0,1653	0,1692
—	—	—	1	0,1669	
—	—	$\frac{1}{17}$	2	0,1602	
—	—	—	2	0,1662	
—	—	—	1	0,1704	
—	—	—	1	0,1868	
			Essigs. Eisenoxyd		
10°,5	1,137	$\frac{1}{25}$	1	0,2185	0,2110
—	—	—	1	0,1957	
—	—	$\frac{1}{51}$	2	0,2039	
—	—	—	2	0,2221	
—	—	$\frac{1}{25}$	1	0,2187	
—	—	$\frac{1}{51}$	1	0,2071	
			Eisenchlorid		
9°,3	1,524	$\frac{1}{2}$	1	0,2749	
			Uranchlorid		
13°,5	1,9..	$\frac{1}{8}$	1	0,8676	0,8688
—	—	—	1	0,8699	
			Kaliumeisencyanid		
12°,3	1,172	$\frac{1}{4}$	1	0,3079	0,3169
—	—	—	2	0,3259	
			Kaliumeisencyanür		
13°,3	1,124	$\frac{1}{8}$	2	0,9694	
			Einfach-chroms. Kali		
11°	1,366	$\frac{1}{6}$	2	0,8797	
			Zweifach-chroms Kali.		
14°,5	1,052	$\frac{1}{8}$	2	0,9342	

Das von Beer construirte Photometer ist von Roudolf (1) zur Bestimmung der Leuchtkraft verschiedener Beleuchtungsmaterialien angewendet worden. Die Abbildung des Apparates, die besonderen Vorsichtsmafsregeln, welche Roudolf anwendete, so wie den Gang der Rechnung mufs man aus der Abhandlung selbst entnehmen. Bezüglich der Resultate vgl. unter Technologische Chemie.

(1) Dingl. pol. J. CXXV, 329.

Optische Eigenschaften eines Jodchininsalzes.

W. B. Herapath (1) beschreibt die optischen Eigenschaften einer Verbindung von Jod mit schwefels. Chinin, deren Darstellung, procentische Zusammensetzung, wahrscheinliche rationelle Formel und Krystallform im chemischen Theil dieses Berichtes näher angegeben wird. Wir bemerken hier in letzterer Beziehung nur, dafs die Verbindung in länglich rechteckigen, quadratischen, octogonalen und rhombischen Blättchen anschiefst, deren Grundform Herapath das rhombische Prisma zu sein schien. In allen Variationen der Form behaupteten die Krystalle den nämlichen optischen Character, welchen der genannte Chemiker mittelst eines Oberhäuser'schen Mikroscopes bei hundertmaliger Vergröfserung im Durchmesser studirte.

Bei freier Betrachtung fällt die glänzend smaragdgrüne Farbe des Salzes auf; unter 49° Einfallwinkel fand Herapath das zurückgeworfene Licht vollständig polarisirt. Im durchgehenden Lichte sind die Krystalle durchsichtig und nur von schwach olivengrüner Färbung (2).

Unter dem Mikroscop nahm Herapath wahr, dafs die Krystalle selbst in Plättchen, von geringerer Dicke als 0,002 Zoll das Licht sehr vollständig polarisirten. Zwei länglich rechteckige Plättchen, unter einem rechten Winkel gekreuzt, liefsen die Kreuzungsstelle vollkommen schwarz erscheinen, während die freiliegenden Theile den olivengrünen Ton zeigten. Wenn man über dem Ocular des Mikroscopes eine Turmalinplatte oder ein Nikol'sches Prisma

(1) Phil. Mag. [4] III, 161; IV, 186; Pharm. J. Trans. XI, 448. 499; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. V, 177; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 149. — (2) Unter der dichroscopischen Loupe fand Referent das eine Bild sehr dünner Platten des Chininsalzes (dasselbe erinnert an das von Anderson beschriebene Trijodcodeïn, welches Haidinger unter dem Namen *Andersonit* nach seinen krystallographischen und optischen Eigenschaften beschrieben hat, vgl. Jahresber. f. 1850, 164. 429) fast schwarz, während das zweite Bild einen vom Olivengrünen ins Gelbe ziehenden Ton zeigte. Die Schwingungsrichtung des ersteren, also des vorzugsweise absorbirten Strahles, fällt mit der vorherrschenden Schwingungsrichtung der grün-metallglänzenden Oberflächenfarbe zusammen.

Optische Eigenschaften eines Jodchininsalzes.

dreht, so erscheint bei jeder Drehung um einen rechten Winkel abwechselnd die eine oder die andere der beiden Platten vollkommen schwarz. Merkwürdig ist, dafs bei Plättchen der nämlichen Dicke Herapath diese vollständig polarisirende Eigenschaft und doch andererseits auch depolarisirende Eigenschaften wahrgenommen haben will, so dafs wenn eine Jodchininplatte und der Ocularnikol gekreuzt waren, ein zweites dazwischengeschobenes Jodchininplättchen, unter 45° Azimut gegen die beiden Hauptrichtungen geneigt, grün gefärbt erschien. Und noch auffallender ist die Wahrnehmung, dafs dieses nämliche Plättchen (so sollte man wenigstens die Beschreibung Herapath's und die beigegebene Figur verstehen), als es um einen rechten Winkel, also in das Azimut 135° gedreht wurde, die zur vorigen complementäre rothe Färbung annahm. Das vollständige Polarisiren verträgt sich weder mit der Entstehung von Polarisationsfarben, in einer Platte von gleicher Dicke wenigstens, noch ist es erhört, dafs eine Platte, bei welcher nicht Circularpolarisation ins Spiel kommt, ihre Farbe bei Aenderung des Azimuts im Polarisationsapparat wechselt (1).

Dafs man die Platten des Jodchininsalzes bei ihren polarisirenden Eigenschaften und doch grofser Durchsichtigkeit als Polarisationsapparat zur Darstellung der Farben des Glimmers und Gypses benutzen konnte, leuchtet ein und es ist wohl nicht erforderlich, in die Betrachtung der mannichfaltigen Combinationen näher einzugehen, mittelst deren Herapath die optische Natur seines Salzes auf die

(1) Referent war in den Stand gesetzt, das Herapath'sche Jodchininsalz, sowie die entsprechende Verbindung des Cinchonin's in optischer Beziehung zu prüfen. Letzteres Salz polarisirt nicht; das Chininsalz dagegen in Plättchen von 0,0012 und 0,0018 Zoll Dicke schon sehr vollständig. Man konnte die Platten an der Stelle von Turmalinen oder Nikol'schen Prismen gebrauchen, um die bekannten Polarisationsfarben des Gypses oder Glimmers hervorzubringen, niemals aber vermochte Referent ein Plättchen des Chininsalzes im Azimut von 45° zwischen gekreuzten Nikols oder Platten des Salzes selbst gefärbt zu sehen.

Probe stellte. Zu bedauern ist nur, dafs man das Salz nur in so kleinen und so äufserst zerbrechlichen Platten darstellen kann, wodurch es sich jeder practischen Anwendung für optische Apparate entzieht. Optische Eigenschaften eines Jodchininsalzes.

Der genannte Chemiker untersuchte mittelst einer Turmalin- und einer Glimmerplatte auch andere Krystalle organischer Verbindungen auf ihre polarisirenden Eigenschaften, ohne dafs er dieselben bei einer einzigen in so hohem Grade antraf, als bei dem erwähnten Jodchininsalze. Am bemerkbarsten trat noch das Polarisationsvermögen bei dem Chinidin hervor. Die klinorhombischen Prismen des reinen Alkaloïds, sowie das saure und neutrale schwefels. Salz, das oxals. und basisch-salzs. Salz polarisiren so stark, dafs man hierin ein gutes Unterscheidungszeichen von den entsprechenden Verbindungen des Chinins und Cinchonins finden kann.

Herapath beschreibt noch eine Erscheinung, welche ihm das saure schwefels. Chinidin bot, und durch welche man unwillkürlich an die Haidinger'schen Polarisationsbüschel (1) erinnert wird. Jenes Salz krystallisirt in scheibenförmigen Büscheln aus radienförmig gestellten prismatischen Nadeln. Wenn man eine Combination aus einem Turmalin und einer Glimmerplatte mit einer solchen sternförmigen Scheibe des Chinidinsalzes bedeckt, so sieht man je zwei gegenüberliegende Quadranten gleich, die aneinanderstofsenden complementär gefärbt. Eine Glimmerplatte gab grüne und blafsrothe, eine andere blaue und gelbe Quadranten. Wenn man sich an die von Silbermann gegebene Erklärung der Haidinger'schen Büschel erinnert, so sieht man, dafs bei dieser die faserige Structur der Krystalllinse das Analogon zu dem sternförmigen Krystallbüschel abgiebt.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 205.

Die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.

Haidinger (1) hat aus den pleochromatischen Verhältnissen der Krystalle den Beweis abgeleitet, dafs die Schwingungen des geradelinig polarisirten Lichtes rechtwinklig zur Polarisationsebene erfolgen. Betrachtet man die beiden Strahlen, welche einen optisch einaxigen Krystall rechtwinklig zur optischen Axe durchdringen, so ist es von jeher üblich, zu sagen, der ordentliche Strahl sei in dem Hauptschnitt, der aufserordentliche rechtwinklig zum Hauptschnitte polarisirt. Fielen nun die Schwingungen in die Polarisationsebene, so müfsten in dem angenommenen Falle die des ordentlichen Strahles längs der optischen Axe selbst gerichtet sein. Sie würden daher in einem nach der optischen Axe fortgehenden Strahl nur als longitudinale, folglich optisch unwirksame Schwingungen vorhanden sein. Auf keinen Fall könnten daher die Absorptionsverhältnisse dieses Strahles die nämlichen sein, wie die des ordentlichen Strahles, welcher rechtwinklig zur Axe den Krystall durchdringt, und doch zeigt es die dichroscopische Loupe so. Wären die Schwingungen des aufserordentlichen Strahles rechtwinklig zur Axe gerichtet, so müfste man sie und die ihnen eigenthümlichen Absorptionsverhältnisse in dem Lichte wiederfinden, welches längs der Axe durchgeht, und doch widersprechen die Wahrnehmungen mit der dichroscopischen Loupe diesem Resultate unter allen Umständen auf das Bestimmteste. Eine ähnliche Demonstration läfst sich an den (optisch zweiaxigen) trichromatischen Mitteln führen. Man mufs gestehen, die Gesichtspunkte dieser Beweisführung sind einleuchtend und treffend, aber sie sind keineswegs neu. Da Haidinger die französische Literatur, insbesondere Moigno's *Répertoire d'optique moderne* nicht nur kennt und citirt, sondern ausführliche Mittheilungen daraus über Fragen macht, welche die deutschen Optiker

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 52; Pogg. Ann. LXXXVI, 131; Phil. Mag. [4] V, 49; eine kurze Notiz in Phil. Mag. [4] III, 385; Instit. 1852, 195.

in überwiegender Mehrzahl wohl zu den abgemachten rechnen, so ist es erlaubt zu wünschen, dafs die deutsche Literatur daneben nicht unerwähnt geblieben wäre. Wir erlauben uns unter Anderem auf einen früheren Jahrgang dieses Berichts, für 1849, zu verweisen, wo Referent Seite 106 die nunmehr von Haidinger wieder angeführte Betrachtung über die Durchsichtigkeitsverhältnisse des Turmalins als ein bekanntes Argument dafür anführt, dafs die Schwingungen des polarisirten Lichtes rechtwinklig zur Polarisationsebene gerichtet sind (1). Auch Cauchy's Beweis und Babinet's verunglückter Versuch einer Widerlegung, welche Haidinger nun aus einem französischen *Répertoire* den deutschen Lesern vorführt, haben am angeführten Orte bereits vor mehreren Jahren Erwähnung und Würdigung gefunden. Haidinger's unbestreitbares Verdienst ist es, durch seine Forschungen über Pleochroismus zu dem Argument, welches die Absorptionsverhältnisse des Turmalins bieten, eine grofse Zahl analoger hinzugefügt und überhaupt das Interesse für mineralogische Optik allseitiger geweckt zu haben. Die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes.

Ångström (2) hat bereits vor drei Jahren eine mathematisch-physikalische Untersuchung veröffentlicht über geradelinige Polarisation und doppelte Brechung in den Krystallen der schiefwinkligen Systeme. Zwei Umstände scheinen Ångström dafür zu sprechen, dafs die Fresnel'sche Theorie dreier rechtwinkliger Elasticitätsaxen für die Erklärung der Erscheinungen nicht ausreiche, welche jene Krystalle darbieten, und zwar einmal die von Nörren- Lage der Hauptaxen in klinometrischen Krystallen.

(1) Referent hält es für seine Pflicht, anzuführen, dafs er die oben erwähnte Demonstration für die Schwingungsrichtung des polarisirten Lichtes bereits vor 15 Jahren an einigen zu diesem Zwecke vortrefflich geeigneten Turmalinpräparaten in den Vorträgen des Professor Nörrenberg in Tübingen kennen gelernt hat. — (2) Mémoire sur la polarisation rectiligne et la double réfraction des cristaux à trois axes obliques, par Ångström. (Extrait des acta Regiae societatis Upsalensis.) Upsal, 1849.

Lage der Hauptaxen in klinometrischen Krystallen.

berg und Herschel gefundenen Abweichungen von jener symmetrischen Vertheilung der Farben, welche bei den Krystallen des rhombischen Systems immer vorhanden ist, verbunden mit der eigenthümlichen Aenderung in der Anordnung der Farben, welche im Gyps in höherer Temperatur eintritt; sodann die Beobachtung, dafs die akustischen Figuren auf einer rechtwinklig zur Orthodiagonale gespaltenen Gypsplatte aus zwei Hyperbelsystemen bestehen, während Savart bewiesen hat, dafs, wenn in die Ebene der Platte eine oder zwei Elasticitätsaxen fallen, wie es bei der angegebenen Spaltung des Gypses in der That der Fall ist, das eine Hyperbelsystem in zwei sich schneidende gerade Linien übergehe, vorausgesetzt, dafs die Elasticitätsaxen rechtwinklig aufeinander stehen. Da man die geraden Linien nicht beobachtet, schliefst Ångström, können auch die in die Schnittfläche fallenden Axen der Elasticität des Gypses keinen rechten Winkel bilden. Da aber durch die besondere Aggregation der materiellen Molecüle die Elasticität des Aethers bedingt sei, können auch die Elasticitätsaxen des Aethers nicht rechtwinklig aufeinander stehen. — Was übrigens die Verbreitung des Lichtes in den Krystallen betrifft, so weist Ångström nach, dafs die Annahme eines directen Einflusses der materiellen Molecüle allein eine befriedigende Herleitung der Erscheinungen nicht möglich mache, dafs diese aber eben so wenig aus der alleinigen Annahme eines indirecten Einflusses der materiellen Molecüle auf die Elasticität und Dichte des Aethers sich ergebe, und dafs man daher genöthigt sei, beide Annahmen neben einander gelten zu lassen.

Das Resultat der mathematischen Entwickelungen Ångström's, welche sich übrigens in kurzem Auszug nicht verständlich würden vortragen lassen, besteht darin, dafs für die monoklinometrischen Krystalle an die Stelle der zwei in der Symmetrieebene liegenden rechtwinkligen Axen zwei in derselben Ebene gelegene conjugirte Elasticitätsaxen treten müssen. Uebrigens ist es dem Verfasser noch nicht

Lage der Hauptaxen in klinometrischen Krystallen.

gelungen, für bestimmte krystallinische Mittel die Richtung jener Elasticitätsaxen für die materiellen Molecüle oder auch für den Aether mit Sicherheit anzugeben. Er bemerkt, dafs nur das Eine als ausgemacht zu betrachten sei, dafs diejenige der drei Hauptpolarisationsrichtungen, welche der gröfsten Elasticität entspreche, innerhalb des spitzen Winkels der conjugirten Axen liege. Es folgt übrigens aus den von Ångström entwickelten Gleichungen, bei welchen die Bewegung des Aethers auf conjugirte Axen bezogen ist, eine verschiedene Lage der Hauptpolarisationsrichtungen, je nach der Farbe des Strahls und der Temperatur des Mittels.

Am Gyps und Feldspath hat Ångström (1) eine Reihe von Untersuchungen über die Lage der optischen, thermischen, electrischen und akustischen Axen angestellt, welche wir im Resultate hier mittheilen wollen.

Mittelst dreier Prismen, deren brechende Kanten respective den drei Hauptpolarisationsrichtungen eines Gypskrystalls parallel geschnitten waren, während der brechende Winkel von einer zweiten Hauptrichtung halbirt wurde, fand Ångström ganz nach der Methode, welche Rudberg (2) beim Arragonit und Topase anwandte, folgende Brechungscoëfficienten für den gelben Strahl, welchen eine gesalzene Weingeistflamme lieferte :

Prisma	$\frac{1}{\pi}$	$\frac{1}{\mu}$	$\frac{1}{\nu}$	Temp.
1	—	1,52267	1,52974	18°,9
2	1,52057	—	1,52975	19°,7
3	1,52055	—	1,52975	18°,2
Im Mittel	1,52056	1,52267	1,52975	19°,0

wonach der Winkel 2α der optischen Axen bei 19° gleich 57° 31′ gefunden wird. — Aus den nicht sehr vollkommenen experimentellen Bestimmungen für andere Farbenstrahlen schlofs Ångström, dafs die Mittellinie für das violette Licht

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 206; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 119. — (2) Pogg. Ann. XVII, 1.

Lage der Hauptaxen in klinometrischen Krystallen.

in der Symmetrieebene der Richtung des faserigen Blätterdurchgangs näher liegt, als die Mittellinie für das rothe Licht. — Wenn man die beiden in die Symmetrieebene fallenden Richtungen des faserigen und erdigen Blätterdurchgangs, und die Symmetrieaxe als die drei conjugirten Axen annimmt, wobei der faserige Durchgang die gröfste und die symmetrische Axe die kleinste Elasticitätsaxe würde, und bedenkt, dafs der spitze Winkel zwischen den Blätterdurchgängen mit der Temperatur wächst, so folgt 1) dafs zugleich die Polarisationsaxen der verschiedenen Farbenstrahlen sich von der gröfseren Conjugataxe entfernen, 2) dafs diejenige Polarisationsaxe, welche der kleinsten Elasticitätsaxe entspricht, am Stärksten wächst, wie diefs der Erfahrung gemäfs ist.

Die Lage der akustischen Figuren hat Ångström nur an solchen Platten bestimmt, welche parallel der Symmetrieebene gespalten waren. Wurde die Platte am Rande gestrichen, so entstanden zwei Hyperbelsysteme, welche bei sehr dünnen, im Mittelpunkt befestigten Scheiben in Curven dritter Ordnung übergingen. Uebrigens fand Ångström die Wahrnehmung Savart's, wonach die beiden Richtungen der Blätterdurchgänge Asymptoten sein sollten, nicht bestätigt. Jene Richtungen verhalten sich vielmehr als conjugirte Axen. Sind a und b die reelle und die imaginäre Axe der Hyperbel, α der Winkel, welchen die erstere mit dem faserigen Blätterdurchgang macht, so ergab sich :

	a	b	α
Erstes Hyperbelsystem	8,67	12,244	14°25′
Zweites Hyperbelsystem	9,06	13,91	60°29′

Wird die kreisförmige Gypsplatte durch ein Loch in der Mitte gestrichen, so entsteht eine geschlossene Curve, wie Ångström glaubt von der nämlichen Form, wie der Hauptschnitt der Fresnel'schen Elasticitätsfläche. Bedeuten a und b den gröfsten und den kleinsten Durchmesser und β den Winkel, welchen der letztere mit dem faseri-

gen Blätterdurchgang bildet, so ergab sich im Mittel aus vier Versuchen : Lage der Hauptaxen in klinometrischen Krystallen.

a = 0,8088 b = 0,5857 β = 58°40′

wobei die Radien der Scheiben als Längeneinheit angenommen sind. Bei dem System von Knotenlinien nächst höherer Ordnung, welches aus einer Hyperbel und einer ellipsenähnlichen Curve besteht, fand Ångström :

	a	b	β
Ellipse	0,8595	0,7002	48°20′
Hyperbel	0,2687	0,9442	48°20′

und er sieht die Abweichung des Werthes β in den Knotenlinien verschiedener Ordnung als einen Beweis an, dafs die klinometrischen Krystalle in akustischer Beziehung keine rechtwinkligen Elasticitätsaxen besitzen.

Bei der Prüfung des Wärmeleitungsvermögens der Gypsplatten nach der Methode von Sénarmont (1) fand Ångström in Uebereinstimmung mit jenem Physiker $\frac{a}{b} = 1,22$, den Neigungswinkel von a gegen die Richtung des faserigen Blätterdurchgangs aber, je nachdem diese Beobachtung mit einer dünnen Eisrinde, mit einem Wachsüberzug oder durch Erhitzen bis zum Weifswerden der Gypsplatte angestellt wurde :

Für die Isotherme von 0° den Winkel $\alpha = 46°$
„ „ „ von 68° „ „ $\alpha = 49°$
Bei Zersetzung des Gypses „ „ $\alpha = 55°$

Was die Ausdehnung durch die Wärme betrifft, so hatte Neumann bereits mit Zugrundelegung der Mitscherlich'schen Beobachtungen eine Formel abgeleitet, mit deren Hülfe aus der relativen Ausdehnung $\frac{\Delta C}{C}$ in Richtung der Prismenaxen und den Winkeln, welche eine Richtung mit einer zum erdigen Blätterdurchgang rechtwinkligen Axe, mit der symmetrischen Axe und der Primenaxe bildet, die relative Ausdehnung in jener Richtung gefunden wird. Aus dieser Formel berechnet Ångström die relative Ausdehnung in Richtung der drei thermischen Axen, wie folgt:

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 101.

$\frac{\Delta c}{c} = \frac{\Delta C}{C} - 0{,}001909$; $\frac{\Delta b}{b} = \frac{\Delta C}{C} - 0{,}000983$; $\frac{\Delta a}{a} = \frac{\Delta C}{C} - 0{,}002468$

Lage der Hauptaxen in klinometrischen Krystallen.

Die kleinste Axe c macht einen Winkel von beinahe 12° mit dem faserigen Blätterdurchgang, a ist parallel der symmetrischen Axe. Nachdem der genannte Physiker mit einem Instrument, welches nach dem Princip von Jerichau's (1) Thermomikrometer eingerichtet war, an einigen Lamellen die absolute Ausdehnung in Richtung der Prismenaxe gemessen und $\frac{\Delta C}{C} = 0{,}001401$ gefunden hatte, so konnte er die folgenden Werthe ableiten :

$\frac{\Delta c}{c} = -\ 0{,}000508$; $\frac{\Delta b}{b} = 0{,}002384$; $\frac{\Delta a}{a} = 0{,}003869$; $\frac{\Delta V}{V} = 0{,}005745$.

Der Gyps zieht sich daher, ähnlich wie der Kalkspath, bei Erwärmung in einer gewissen Richtung zusammen.

Auch bezüglich der Härte des Gypses in verschiedenen Richtungen, sowie bezüglich seines Verhaltens zur Electricität und zum Magnetismus hat Ångström die Beobachtungen anderer Physiker controlirt, und er giebt schliefslich die folgende Zusammenstellung der Resultate in allen genannten Beziehungen, wobei α den Winkel der Axe mit der Richtung des faserigen Blätterdurchgangs bedeutet :

	für Gyps	für Feldspath
Mittellinie der optischen Axen . .	14°	4°,2
Kleinste Ausdehnung durch die Wärme .	12°	—
Gröfste Härte	14°	4°,1
Magnetische Anziehung	14°	4°,1 (?) diam.
Gröfstes Leitungsvermögen für die Wärme	50°	60°
Gröfste Elasticitätsaxe in akustischer Hinsicht	58°	63° +
Kleinstes Leitungsvermögen für Electricität	62°	63°

Es zerfallen die Axen offenbar hinsichtlich ihrer Richtung in zwei Hauptklassen, und dasselbe Resultat stellte sich bei Untersuchung des Feldspathes heraus; für diesen Körper bedeutet α den Winkel, welchen die Axen mit der schiefen Basis bilden.

Abgesehen von dem Hauptergebnisse der besprochenen Arbeit, dafs man nämlich bei den klinometrischen Kry-

(1) Pogg. Ann. LIV, 139.

Lage der Hauptaxen in klinometrischen Krystallen.

stallen anstatt rechtwinkliger Elasticitätsaxen schiefwinklig conjugirte annehmen müsse, bemerkt Ångström schliefslich noch : 1) dafs das Wärmeleitungsvermögen sich am Meisten nach der Krystallform richte; beim Topase, Bournonit, Arragonit und schwefels. Antimon (?) findet man das gröfsere Leitungsvermögen längs der kleinen Diagonale der Basis; 2) die Richtung der Blätterdurchgänge bestimmt die Richtung der gröfsten Härte und kleinsten Ausdehnung, in gewissem Grade auch die Elasticität des Aethers; 3) denkt man sich einen Strahl, dessen Schwingungen nach der gröfsten oder kleinsten thermischen Axe gehen, so scheint derselbe, wenn die Temperatur steigt, resp. die kleinste oder gröfste Veränderung in seiner Schnelligkeit zu erleiden. So beim Gyps, Feldspath, Arragonit und Kalkspath.

Brechungsverhältnisse und Axenwinkel doppelbrechender Krystalle.

Heusser (1) hat nach einer Methode, welche von derjenigen Rudberg's (2) nicht wesentlich abweicht und bezüglich deren Details wir auf die Abhandlung verweisen, die Brechungsverhältnisse einiger doppelbrechender Krystalle gemessen, und dabei eine Genauigkeit erreicht, welche diejenige der Rudberg'schen Resultate im Allgemeinen noch übertrifft. In Anbetracht dessen, dafs die Brechungsverhältnisse für die einzelnen Fraunhofer'schen Linien noch von sehr wenigen doppelbrechenden Körpern bekannt sind, theilen wir hier die Mittelwerthe der Heusser'schen Resultate mit :

1. Schwerspath. (Rhombisches System.)

Strahl	n_3	n_2	n_1	$\frac{n_3}{n_1}$	$\frac{n_3}{n_2}$
H	1,66560	1,65436	1,65301	1,00762	1,00679
G	1,66060	1,64960	1,64829	1,00747	1,00667
F	1,65484	1,64393	1,64266	1,00741	1,00664
E	1,65167	1,64093	1,63972	1,00729	1,00654
D	1,64797	1,63745	1,63630	1,00713	1,00642
C	1,64521	1,63476	1,63362	1,00709	1,00639
B	1,64415	1,63370	1,63258	1,00709	1,00639

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 454; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 251. — (2) Pogg. Ann. XVII, 1.

Brechungsverhältnisse und Axenwinkel doppelbrechender Krystalle.

Die Stärke der Doppelbrechung, welche durch die Quotienten $\frac{n_3}{n_1}$, $\frac{n_3}{n_2}$ gegeben ist, nimmt, wie man sieht, von dem violetten nach dem rothen Lichte stetig ab, wie diefs Rudberg auch bei dem Topase und Arragonit fand. — Die Axenwinkel α nach der Formel : $\operatorname{tg} \alpha = \frac{n_1}{n_3} \sqrt{\frac{n_3^2 - n_2^2}{n_2^2 - n_1^2}}$ berechnet, wobei α den Winkel der optischen Axe mit der Axe gröfster Elasticität bedeutet, sind die folgenden :

Strahl	α			$2\,(90° - \alpha)$		
H	70°	47′	8″	38°	25′	44″
G	70°	52′	7″	38°	15′	47″
F	71°	4′	12″	37°	51′	36″
E	71°	20′	25″	37°	19′	11″
D	71°	36′	11″	36°	47′	37″
C	71°	38′	23″	36°	43′	15″
B	71°	47′	15″	36°	25′	29″

Der Schwerspath ist also, da der spitze Winkel der optischen Axen von der Axe kleinster (1) Elasticität halbirt wird, ein optisch positiver Krystall. Der Axenwinkel wächst von dem rothen nach dem violetten Ende des Spectrums, ähnlich wie bei dem (optisch negativen) Arragonit.

2. Topas vom Schneckenstein.

Heusser konnte so wenig, wie früher Rudberg, in dem von den Prismen dieses Topases entworfenen Spectrum die Fraunhofer'schen Linien erkennen und begnügte sich daher, an drei nach den Hauptlagen geschnittenen Prismen die Brechungsverhältnisse eines zwischen D und F liegenden grünen Strahls zu messen. Er fand bei 22° Temperatur :

$n_3 = 1{,}62898$; $n_2 = 1{,}61965$; $n_1 = 1{,}61800$.

3. Apatit vom Zillerthal. (Hexagonales System.)

Das Prisma liefs nur im mittleren Theil des Spectrums die Fraunhofer'schen Linien D, E, F, G erkennen. Temperatur = 21° :

(1) In der Abhandl. heifst es, wohl irrthümlich, „gröfster Elasticität“

Brechungsverhältnisse und Axenwinkel doppelbrechender Krystalle.

	n_1	n_2	$\frac{n_1}{n_2}$
G	1,65953	1,65468	1,00293
F	1,65332	1,64867	1,00282
E	1,64998	1,64543	1,00276
D	1,64607	1,64172	1,00265

Für *Beryll* und *Turmalin* (beide dem hexagonalen System angehörig), konnte Heusser, weil die Fraunhofer'schen Linien nicht zu erkennen waren, nur die Brechungsverhältnisse für den mittleren grünen Strahl bestimmen. Er fand bei 22° Temperatur :

	Gewöhnl. Strahl	Ungewöhnl. Strahl
Beryll :	1,57068	1,57513
Turmalin :	1,64793	1,62617

Der *Beryll*, welcher hiernach den positiven Krystallen zuzuzählen wäre, gilt nach früheren Beobachtungen für ein optisch negatives Mittel.

Farbenstreifen in einem Quarzprisma.

Salm-Horstmar (1) hat eine Notiz mitgetheilt über Farbenstreifen, welche man mittelst eines Quarzprismas im polarisirten Lichte erblickt, sei es, dafs man mit einem Nikol'schen Prisma oder mit unbewaffnetem Auge hineinblickt. Die eine Fläche des Prismas ist rechtwinklig zur Axe des Bergkrystalls geschnitten, die beiden anderen schneiden sich unter einem Winkel von 54°,5 nach einer zur ersteren Fläche parallelen Kante. Das polarisirte Licht läfst man durch die erste Fläche eintreten und an einer der beiden anderen Flächen reflectiren. — Auch an ähnlich geschnittenen Kalkspath- und Beryllprismen hat Salm-Horstmar (2) ähnliche Farbenstreifen wahrgenommen, welche sich, namentlich bei dem ersteren, bei einer gewissen Neigung des Auges in das Ringsystem mit schwarzem Kreuz verwandelten.

Brechungserscheinungen in Kalkspath und Beryll.

Schöbl (3) hat Kalkspathindividuen aufgefunden, welche nicht doppelte, sondern sehr vielfache Brechung (Schöbl

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 318. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 145. — (3) Wien. Acad. Ber. VIII, 543.

zählte in einem Falle gegen 400 Bilder) zeigten. Da der Verfasser angiebt, dafs diese Krystalle eine innere Schichtung zeigten und mit farbigen Bändern durchzogen erschienen, so läuft das Ganze wohl auf eine mehrfache Reflexion an innern Spaltungs- oder Zusammensetzungsflächen hinaus.

Brechungserscheinungen im Diamant.

Brewster (1) hat bei näherer Untersuchung der ebenen Fläche einer planconvexen Diamantlinse von sehr kurzer Brennweite, welche als Loupe drei Bilder gab, gefunden, dafs dieselbe eine grofse Menge sehr feiner paralleler Streifen darbietet, welche das Licht ungleich reflectiren. Als er die Neigung der Fläche gegen das Licht änderte, wurden viele der vorher dunkeln Streifchen glänzend und umgekehrt, so dafs Brewster geneigt ist, anzunehmen, dafs die Fläche, welche der Künstler eben darstellen wollte und als solche betrachtete, aus einer grofsen Menge verschieden geneigter kleiner Flächen bestehe, deren Durchschnittskanten aber sämmtlich parallel laufen und welche verschiedenen Krystallindividuen angehören. Er erörtert, wie es möglich sei, dafs diese Flächen beim Schleifen sich bilden.

In einer späteren Mittheilung berichtet Brewster (2) über die farbigen Streifen, welche ein Splitter das berühmten Koh-i-noor im polarisirten Lichte zeigte, sowie über die kleinen hohlen Räume und gelben krystallinischen Körperchen, welche er in jenem sowohl, als in anderen zu London befindlichen Diamanten aufgefunden hat.

Doppelbrechung durch Compression.

In weiterem Verfolge seiner Untersuchungen über die in regulären Krystallen durch Compression bewirkten mechanischen und optischen Veränderungen (3) hat Wertheim (4) die folgenden Erfahrungen gemacht : 1) Für jede dem regulären System angehörige Mineralspecies läfst sich der Elasticitätscoëfficient aus dem Grundton der trans-

(1) Phil. Mag. [4] III, 284; Instit. 1852, 148. — (2) Instit. 1852, 407. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 170. — (4) Compt. rend. XXXV, 276; Instit. 1852, 270; Pogg. Ann. LXXXVII, 498; Arch. ph. nat. XXI, 50.

versal und beiderseits frei schwingenden Platte mit hinreichender Genauigkeit bestimmen. 2) Bei Krystallen, welche nur Würfelflächen darbieten, ist der durch eine gewisse Compressionskraft erzeugte Gangunterschied beider Strahlen von der Richtung des Druckes unabhängig. Bei Steinsalz und Flufsspath ist sogar die absolute Gröfse des einer gleichen Linearcompression entsprechenden Gangunterschiedes nahezu die nämliche, wie bei verschiedenen Glassorten. 3) Bei dem in Kubo-Octaëdern krystallisirenden Alaune variiren die Kräfte, welche einen gleichen Gangunterschied erzeugen, je nach der Richtung selbst im Verhältnifs von 1 : 4. 4) Die Verschiebung der optischen Axen gegen die mechanischen, deren schon im vorjährigen Berichte gedacht wurde, ist winkelrecht auf die Würfelflächen fast Null in Krystallen mit quadratischen Hexaëderflächen, nimmt aber zu, wenn diese Flächen von der Quadratform sich entfernen und beträgt 20° bis 25°, wenn die Seiten des Rechtecks sich wie 1 : 2 verhalten. 5) Ein octaëdrischer Flufsspath zeigte eine Verschiebung von 45° der optischen Axen gegen die mechanischen, während ein kubischer keine Spur davon zeigte. 6) Wie man die regulären Krystalle durch Comprimiren in repulsive (negative) optische Mittel verwandelt, so kann man sie durch Ausziehen attractiv (positiv) machen.

Doppelbrechung durch Compression.

Bezüglich der Ursache der gedachten Phänomene sagt Wertheim: Sowohl die ungleiche optische Compressibilität, als auch die Drehung des optischen Ellipsoïds haben ihren gemeinschaftlichen Ursprung in den dauernden Wirkungen der beim Krystallisiren eingetretenen Spannungen. Bekanntlich ist die mechanische oder moleculare Elasticität unabhängig von den Formänderungen, welche der Körper früher erlitten hat; die optische Elasticität dagegen hat gewissermafsen den Eindruck davon bewahrt.

Polarisationsfarben durch Concretionen im Glase.

Splitgerber (1) hat die Polarisationserscheinungen, hervorgerufen durch kleine in der Glasmasse befindliche

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 408.

Polarisations-farben durch Concretionen im Glase.

entglaste Körper, welche für ihn bereits Gegenstand mehrfacher Mittheilungen (1) gewesen sind, unter dem Mikroscope betrachtet und beschreibt die um das Centrum jener Körper auftretende Farbenfolge näher. Durch Erhitzen konnte er den durch die Körnchen in ihrer Umgebung herbeigeführten Spannungszustand aufheben und damit zugleich die Farben zum Verschwinden bringen.

Körperfarben und Oberflächenfarben.

Haidinger (2) hat eine Zusammenstellung derjenigen Körper, welche aufser der Körperfarbe im durchgelassenen Lichte noch eine andere Oberflächenfarbe im reflectirten Lichte zeigen, zu dem Zweck gegeben, um darzuthun, dafs sich diese beiden Farben immer, wenn nicht genau, doch annähernd complementär gegeneinander verhalten. Die Begriffe und Beobachtungsweisen sind aus früheren Mittheilungen (3) hinreichend bekannt und wir erwähnen daher hier nur noch, dafs Haidinger, gegenüber einer Stelle in Moigno's *Répertoire d'optique moderne*, worin Brewster das ganze Verdienst der Aufschliefsung dieses Gebietes der Optik zugeschrieben wird, mindestens die Gleichzeitigkeit, wenn nicht die Priorität seiner Untersuchungen nachweist.

1. Mit *rother* Körperfarbe:
Murexoin
Chrysammins. Kali
Kalium-Molybdän-Sulfid
Magnesium-Platin-Cyanür.

2. *Orange* und *Gelbe* Körperfarbe:
Lithion-Platin-Cyanür
Chromsäure
Magnesium-Platin-Cyanür
Jod
Krokons. Kupferoxyd
Andersonit
Jodblei
Aloëtins. Kali
Chrysolepinsäure
Baryum-Platin-Cyanür
Kalium-Platin-Cyanür
Palladium-Chlorür
Chrysolepins. Kali.

3. Mit *grüner* Körperfarbe:
Platinblaus. Ammoniak
Zinnoxydul.

4. Mit *blauer* Körperfarbe:
Berlinerblau
Indig
Platinblausäure
Oxals. Platinoxydul
Kalium-Platin-Cyanür-Cyanid
Platinblaus. Ammoniak
Zweifach-wolframigs. Natron.

5. Mit *violetter* Körperfarbe:
Grünes Hydrochinon
Uebermangans. Kali
Kalium-Iridium-Chlorid
Murexid.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 168. — (2) Wien. Acad. Ber. VIII, 97. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 194. 202; Jahresber. f. 1849, 120. 121. 122; Jahresber. f. 1850, 164.

Bezüglich der ausführlichen chromatischen Characteristik dieser Verbindungen müssen wir auf die Abhandlung verweisen, da leider der Raum dieser Berichte dieselbe aufzunehmen nicht erlaubt.

Körperfarben und Oberflächenfarben.

Bekanntlich beobachtete Haidinger die krystallisirten Verbindungen mit der dichroscopischen Loupe, und zwar im durchfallenden Lichte rechtwinklig und parallel der Axe, wenn der Krystall optisch einaxig, oder in Richtung der drei Elasticitätsaxen, wenn er optisch zweiaxig ist. — Aufserdem aber pflegt Haidinger die pulverförmigen Substanzen mit einem Messer auf mattgeschliffenes Glas, oder, wenn das Pulver härter ist, auf mattgeschliffenen Quarz aufzustreichen. Wenn bei manchen Körpern, wie z. B. bei dem chrysammins. Kali, eine Abhängigkeit der farbigen Polarisation von der Richtung des Striches erkannt wurde, so konnte diefs wohl nur darin liegen, dafs dabei die feinen Krystallplättchen eine in gewissem Sinne geordnete Lagerung annahmen. Nicht leicht möchten indessen auf diese Weise ganz reine, für etwaige theoretische Untersuchungen brauchbare Resultate erhalten werden.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Die Untersuchungen Biot's (1) über die Gesetze der Circularpolarisation, zu welchen dieser Forscher nun wieder neue werthvolle Beiträge (2) gegeben hat, haben im Allgemeinen zu den folgenden Resultaten geführt : 1) Die Drehung der Schwingungsebene ist der Dicke der von dem Lichtstrahle durchlaufenen Schichte proportional, so lange der optisch wirksame Körper entweder in reinem Zustande, oder immer in gleichem Grade der Verdünnung angewendet wird. 2) Bei Zumischung optisch unwirksamer Körper, wie z. B. Wasser, Alkohol, Essigsäure, verhielt sich die Drehung der Schwingungsebene dem Gewichtsan-

(1) Bull. de la Soc. philom. 1815, p. 190; Mém. de l'Acad. des Scienc. II, 41; XIII, 39; XV, 93; XVI, 229; Ann. ch. phys. [3] X, 5. 175. 307. 385; XI, 82; XXVIII, 215. 351; XXIX, 35. 341. 430. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 257. 405; im Ausz. Compt. rend. XXXV, 233. 613; Instit. 1852, 349. 361; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 160. 166.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

theil an der optisch wirksamen Substanz proportional, wonach also in Verbindung mit dem vorigen Satze gefolgert werden kann, dafs die Stärke der Drehung im Verhältnifs der Anzahl optisch wirksamer Molecüle steht, welchen der Strahl auf seinem Wege durch die Mischung begegnet. 3) Die Ablenkungen, welche die Schwingungsebenen der verschiedenen Farbenstrahlen erleiden, stehen sehr nahe im umgekehrten Verhältnisse des Quadrates der Wellenlängen (1). Man beobachtet indessen bei verschiedenen optisch wirksamen Substanzen kleine Abweichungen in der Dispersion der Schwingungsrichtungen der verschiedenfarbigen Strahlen, ähnlich wie bei der prismatischen Zerlegung des Lichtes durch verschiedene brechende Mittel auch bei gleicher Länge des ganzen Farbenbildes kleine Ungleichheiten in der Breite der einzelnen Farbenräume wahrgenommen werden.

Nachdem Biot die moleculare Natur der circularpolarisirenden Kraft dargethan hatte, galt es ihm, ein Mafs dieser Molecularkraft aufzustellen, mittelst welches jede Aenderung ihrer Stärke erkannt werden könne. Ist α die Drehung, welche die Schwingungsebene eines Strahles beim Durchgang durch eine flüssige Schichte von der Länge l und Dichte δ erfährt, und bedeutet ε den Antheil der optisch wirksamen Substanz in der Gewichtseinheit der Lösung, so ist $(\alpha) = \frac{\alpha}{l \cdot \varepsilon \cdot \delta}$, nach Biot die specifische Rotationskraft der Substanz, die Drehung, welche der nämliche Strahl bei Durchdringung einer Schichte von der Dicke 1, und zwar der reinen optisch wirksamen Substanz im Zustand einer hypothetischen Dichte 1 erleiden würde.

Bei den meisten optisch wirksamen Körpern bemerkte Biot keine Aenderung der specifischen Rotationskraft, ob diese Substanzen rein oder in beliebigem Grade der Ver-

(1) Bezügl. der Abweichungen von diesem Gesetze vgl. Broch im Repert. der Physik, VII, 113.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen

dünnung mit optisch wirksamen Lösungsmitteln angewendet wurden. Nur die Weinsäure und ihre Verbindungen machten hiervon eine Ansnahme. Mit der Zumischung von Wasser erhöhte sich stetig die optische Kraft der Weinsäuremolecüle, und in noch stärkerem Grade geschah diefs durch Zusatz äufserst geringer Mengen der an sich doch optisch unwirksamen Borsäure. Der gesetzmäfsige Verlauf dieser Aenderungen der specifischen Rotationskraft in Mischungen von Weinsäure und Wasser, von Weinsäure und Borsäure, sowie von Weinsäure, Borsäure und Wasser, ist von Biot gründlich studirt und durch Formeln dargestellt worden. Da die bezüglichen Resultate Gegenstand mehrfacher Mittheilung in diesen Berichten (1) waren, so verweisen wir hierauf. — Auch die Dispersion der verschiedenfarbigen Schwingungsebenen stellt sich bei der Weinsäure in völlig abweichendem Verhältnisse dar. Während bei allen übrigen Substanzen die Ablenkung mit der Brechbarkeit des Strahles wächst, fand sich bei der Weinsäure die Schwingungsebene des grünen Strahles stärker abgelenkt, als die des rothen und blauen, diejenige des violetten Strahles war am Wenigsten abgelenkt, und die Verhältnisse der Ablenkungen unter sich änderten sich bei Zusatz von Wasser und Borsäure, indem sie sich den gewöhnlichen, bei anderen Substanzen beobachteten näherten. Schon ein Zusatz von $^1/_{500}$ Borsäure veranlafste, dafs die abnormen Dispersionsverhältnisse der Weinsäure sich in die normalen des Quarzes, Zuckers u. s. w. verwandelten. Eine ähnliche Wirkung äufsern mächtige Basen, wie Kali, Natron und Ammoniak. Biot zieht aus diesen Erscheinungen den, wie es scheint, unabweisbaren Schlufs, dafs die Molecüle der Weinsäure schon durch Zusatz von Wasser, mehr noch durch den von Borsäure oder der genannten Alkalien in ihrer chemischen Natur geändert werden, ohne aber dabei eine Zersetzung zu erleiden.

(1) Jahresber. f. 1849, 129; f. 1850, 167 u. 169.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

In der ersten der citirten neueren Arbeiten gelangt Biot nun zu dem interessanten Resultate, dafs die gegenseitige Einwirkung der optisch wirksamen Molecüle und derjenigen des indifferenten Lösungsmittels der ganz allgemeine Fall ist, und dafs diese Einwirkung bei anderen Substanzen als der Weinsäure seither nur wegen ihrer Kleinheit der Wahrnehmung entgangen war. Eine neue Methode, welche der genannte Forscher zur Vergleichung der optischen Wirkung bei verschiedenen Graden der Verdünnung der wirksamen Substanzen erdacht hat, ist ganz vorzugsweise zur Erkennung kleiner Unterschiede geeignet. Sie besteht darin, die Länge der flüssigen Säulen, welche der Strahl bei verschieden verdünnten Lösungen der nämlichen Substanz zu durchdringen hat, so abzumessen, dafs derselbe jedesmal einer gleichen Zahl wirksamer Molecüle begegnet. Hat man die eine Säule in den Apparat gebracht und zeigen die beiden Hälften der Soleil'schen Doppelplatte die Uebergangsfarbe, so braucht man nur die zweite Säule zu substituiren, um der Erkennung des geringsten Unterschiedes in der optischen Wirkung sicher zu sein. Auch das Mafs dieser geringen Differenzen ergiebt sich mit grofser Annäherung, wenn man mehrmals mit der concentrirteren und verdünnteren Lösung alternirt und jedesmal die gleiche Färbung der beiden Plattenhälften mittelst des Compensators herstellt.

Biot giebt mit aller nur wünschenswerthen Ausführlichkeit Anleitung, wie die entsprechenden Dicken verschieden verdünnter Lösungen zu berechnen und am bequemsten experimentell herzustellen sind und wie man dabei auf etwa eintretende Verdichtung der Mischungen Rücksicht nimmt. Bei Lösungen von Zucker in Wasser und von Terpentinöl in Alkohol erkannte Biot eine Verstärkung der specifischen Rotationskraft. Wenn Terpentinöl mit Olivenöl gemischt wurde, trat nur eine äufserst geringe Verstärkung ein, dieselbe nahm aber mit der Zeit noch etwas zu.

Lösungen von krystallisirtem natürlichem Kampher (aus Laurineen) in Essigsäure ergaben im Gegentheil eine Abnahme der Rotationskraft bei zunehmender Verdünnung, freilich in immer abnehmendem Verhältnifs, je stärker die bereits eingetretene Verdünnung war. Je reiner die Essigsäure war, desto entschiedener zeigte sich die angegebene Wirkung, welche Biot sowohl nach seiner neuen Methode, als auch mittelst unmittelbarer Messung der Ablenkungen des rothen und gelben Strahles bei verschiedenen Concentrationsgraden nachwiefs. Folgendes sind die Ergebnisse dreier Versuche : Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

	1	2	3
Gewichtsantheil Kampher . .	0,5551	0,3958	0,1626
„ des Lösungsmittels	0,4449	0,6042	0,8374
Dichte der Lösung	1,0093	1,0267	1,0491
Temperatur	11°	10°	11°,5
Länge der Säule	198mm	299mm	500,5mm
Ablenkung des gelben Strahls . .	+ 60°,5	+ 60°,5	+ 38°,66
Ablenkung des rothen Strahls .	+ 40°,15	+ 41°,125	+ 26°,14
Dispersionsverhältnifs	$\frac{19,9}{30}$	$\frac{20,4}{30}$	$\frac{20,3}{30}$
Specifische Rotationskraft . .	+ 36°,205	+ 33°,833	+ 30°,618

Auch bei der Auflösung des Kamphers in absolutem Alkohol verminderte sich die specifische Rotationskraft, wie die folgenden Versuche beweisen :

	1	2 *)	3
Gewichtsantheil Kampher . .	0,4183	0,1883	0,1957
„ des Lösungsmittels	0,5217	0,8117	0,8043
Dichte der Lösung	0,8646	0,8268	0,8288
Temperatur	14°	13°	14°
Länge der Säule	299mm	500,5mm	516mm
Ablenkung des gelben Strahls .	+ 59°,5	+ 40°,5	+ 43°
Ablenkung des rothen Strahls .	+ 40°,33	+ 27°	+ 28°,66
Dispersionsverhältnifs	$\frac{20,33}{30}$	$\frac{20}{30}$	$\frac{20}{30}$
Specifische Rotationskraft . .	+ 37°,284	+ 34°,647	+ 34°,238

*) Der zweite Versuch war mifsglückt, indem Flüssigkeit durch die Röhren auslief und die Messungen nur ganz flüchtig ausgeführt werden konnten. Obgleich die Resultate also nicht völlig zuverlässig sind, so beweisen sie doch, gegen den ersten Versuch gehalten, unzweideutig die Abnahme der spec. Rotationskraft bei zunehmender Verdünnung.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Will man die Aenderungen der spec. Rotationskraft der Lösungen von Kampher in reiner Essigsäure und in absolutem Alkohol durch Interpolationsformeln von der Form : $(\alpha) = A + B . e$ darstellen, worin e den Gewichtsantheil des Lösungsmittels bedeutet, so nehmen für den rothen Strahl die Constanten folgende Werthe an :

Für Lösung in Essigsäure :	A = + 42°,54	B = — 14°,236
Für Lösung in absolutem Alkohol :	A = + 45°,25	B = — 18°,688

Da A die spec. Rotationskraft des reinen Kamphers bedeutet, so müfsten streng genommen die aus beiden Versuchsreihen gefundenen Werthe gleich sein, und ihre Ungleichheit beweifst, dafs die Interpolationsformeln nicht das wirkliche Gesetz der Aenderungen in der Rotationskraft ausdrücken. — Den homogenen rothen Strahl stellte sich Biot mittelst eines mit Kupferoxyd gefärbten Glases dar, die Ablenkung des gelben Strahles nahm er als gleich an mit derjenigen des empfindlichen Farbentones *(couleur sensible, teinte de passage)* (1). Aus den zahlreichen Beobachtungen, welche der genannte Forscher mit den verschiedensten optisch wirksamen Substanzen anstellte, ergab sich, dafs das Verhältnifs der Ablenkungen jener beiden Strahlen, bei dem Quarze $= \frac{23}{30}$, bei keinem Mittel, welches nicht mehrere drehende Substanzen oder Weinsäure enthielt, über $\frac{24}{30}$ hinaus oder unter $\frac{20}{30}$ herabging. Die Lösungen von Kampher in Essigsäure und in absolutem Alkohol nähern sich in dieser Beziehung der unteren Grenze.

Die Kamphersäure zeigte in Essigsäure gelöst eine spec. Rotationskraft + 38°, in absolutem Alkohol gelöst + 38°,6 bis + 38°,9. Das Drehungsvermögen des Kamphers nimmt also zu, wenn er sich mit Sauerstoff zu Kamphersäure verbindet.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 123.

In der zweiten (1) der oben citirten Arbeiten zieht Biot eine Parallele zwischen der Farbenzerstreuung durch das Prisma und der bei der Circularpolarisation auftretenden Dispersion. Die Ablenkung der verschiedenfarbigen Schwingungsebenen durch Eine optisch wirksame Substanz wächst mit der Brechbarkeit des Lichtes, wenn man die Weinsäure und die von ihr abgeleiteten Substanzen ausnimmt. Wie bei der prismatischen so steht auch bei der circularen Dispersion die Stärke der Zerstreuung nicht immer in gleichem Verhältnifs zur Ablenkung des mittleren Strahles, und hier wie dort findet man bei gleichem Unterschied der Ablenkung der äufsersten Strahlen die Vertheilung der Farbenräume nicht immer übereinstimmend; doch sind die Unterschiede immer nur gering. Es läfst sich denken, dafs man, ähnlich wie sich achromatische Brechung durch Combination von Prismen aus Substanzen von verschiedener zerstreuender Kraft hervorbringen läfst, auch circulare achromatische Ablenkung durch Verbindung zweier Mittel von entgegengesetzter optischer Wirkung erhalten kann, und wenn die Achromatisirung keine vollständige ist, wegen nicht proportionaler Farbenräume, so werden die übrig bleibenden secundären Farben im Allgemeinen nicht mehr nach ihrer Brechbarkeit geordnet erscheinen. Verbindungen der gedachten Art lassen sich aber in zweierlei Art herstellen, entweder indem man die nach der Stärke der optischen Wirkung bemessenen Säulen der beiden Substanzen von entgegengesetztem Drehungsvermögen über einander stellt, oder indem man die Substanzen in dem nämlichen Verhältnisse in einer und der nämlichen Röhre mischt. Doch wird in dem letzteren Falle der berechnete Achromatismus nur dann in der beabsichtigten Vollständigkeit eintreten, wenn durch die gegenseitige Einwirkung der Molecüle beider Körper nicht eine Veränderung im Verhältnifs der mittleren Ablenkungen und der Dispersions-

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 405.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

gröfsen herbeigeführt wird. Diese Aenderung ist zwar nach dem Ergebnifs der ersten, oben besprochenen Arbeit Biot's wohl immer zu erwarten, doch kann sie gering genug sein, um für die Wahrnehmung zu verschwinden. Diefs ist sehr nahe in dem von Biot zum Belege seiner theoretischen Ansichten gewählten experimentellen Beispiel der Fall, nämlich bei der Mischung von natürlichem Kampher (aus Laurineen) mit Terpentinöl aus *Pinus maritima*.

Wenn man die Achromatisirung zunächst nur auf den rothen und gelben Strahl bezieht, deren Ablenkungswinkel Biot mittelst der oben angeführten Hülfsmittel bestimmte, wenn man ferner die erste Art der Herstellung eines achromatischen Systems in Betracht nimmt, so stellt sich die Berechnung des achromatischen Systems folgendermafsen. Gesetzt die erste Substanz drehe bei einer gewissen Länge der Säule die Schwingungsebene des rothen Strahles um α_r, die des gelben um α_g, und es seien r und g die entsprechenden Ablenkungen für die Einheit der Dicke, so ist $\alpha_g : \alpha_r = \frac{g}{r}$; hat man nun für ein zweites Mittel die Ablenkungen g' und r', so ergiebt sich das Verhältnifs der Längen l und l' der beiden flüssigen Säulen, bei welchem die Ablenkung des rothen Strahles gerade aufgehoben wird, aus der Gleichung $lr + l'r' = 0$; wenn dagegen die Dispersion zwischen dem rothen und gelben Strahl gerade aufgehoben werden soll, so mufs die Gleichung

$$l\,(g - r) + l'\,(g' - r') = 0$$

befriedigt sein. Damit ist aber die Dispersion anderer Strahlen nicht aufgehoben und wird es auch, so lange das oben angeführte Verhältnifs zwischen der Ablenkung der Schwingungsebene und dem Quadrate der Wellenlängen besteht, niemals sein können, wenn nicht gleichzeitig die Ablenkung der Schwingungsebene überhaupt aufgehoben wird. Ein solches Beispiel vollständiger Achromatisirung bietet eine Rohrzuckerlösung, verbunden mit einer Lösung durch Salzsäure umgewandelten Zuckers; allein mit der

Aufhebung der Dispersion ist überhaupt alles Licht auf die ursprüngliche Schwingungsrichtung zurückgeführt.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Wenn man die Ablenkungen, welche die S. 167 unter dem Beispiele 1 gegebene Lösung von Kampher in Essigsäure dem gelben und rothen Strahle ertheilt, vergleicht mit den Ablenkungen, welche eine Säule von Terpentinöl aus *Pinus maritima* von 150^{mm},9 Länge (das Oel hatte bei 22°,75 eine Dichte 0,8618) bei 14° Temperatur den nämlichen Strahlen ertheilt, nämlich :

$$\alpha_r = -44°,8 \qquad \alpha_g = -56°,5$$

so sieht man, dafs bei vereinter Anwendung beider Säulen der rothe Strahl $-44°,8 + 40°,2 = 4°,6$ zur Linken, der gelbe Strahl dagegen $60°,5 - 56°,5 = 4°$ zur Rechten abgelenkt werden mufs. Sehr nahe dieselben Gröfsen ergab die Beobachtung, und eine genaue Untersuchung der Farbentöne, welche bei der Drehung eines analysirenden Prisma's im ordentlichen und aufserordentlichen Bilde zu sehen war, zeigte, dafs die brechbareren Strahlen sämmtlich zur Rechten und nach der Ordnung ihrer Brechbarkeit in steigendem Mafse abgelenkt waren. Da indessen die Ablenkungen sämmtlich nur gering waren (für die grünen Strahlen z. B. + 5°), so sind die Farbentöne darum alle matt und nähern sich dem Weifs. Die Unterweisung, wie man aus der Natur und Folge dieser Töne auf die Anordnung der Schwingungsebenen in dem noch vorhandenen Rest der Dispersion eines beinahe achromatischen Systems schliefsen kann, bildet keinen geringen Theil der Abhandlung, welche der ehrwürdige, auf diesem Felde unermüdliche Forscher offenbar mit besonderer Vorliebe bearbeitet hat.

Wäre die oben erwähnte Kampherlösung ebenfalls in einer Säule von 150^{mm},5 Länge angewendet worden, so würden die Ablenkungen $r' = +30°,61$ und $g' = +46°,12$ gewesen sein. Danach betragen die Zerstreuungen :

Bei dem Terpentinöl : $g - r = -56°,5 + 44°,8 = -11°,7$
Bei der Kampherlösung : $g' - r' = 46°,12 - 30°,61 = +15°,51$

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

so dafs man nach der Gleichung $l'.15^{\circ},51 - 150^{mm},5.11^{\circ},7 = 0$ berechnet, dafs eine Säule der Kampherlösung von $113^{mm},81$ Länge dazu gehört hätte, die durch das Terpentinöl in einer Schichte von $150^{mm},5$ Dicke gegebene Dispersion aufzuheben. Die resultirende Ablenkung ist dann: $r+r' = -44^{\circ},80+23^{\circ},08 = -21^{\circ},72$; $g+g' = -56^{\circ},50+34^{\circ},78 = -21^{\circ},72$

Biot discutirt noch drei ähnliche Beispiele ausführlich, aus welchen wir die experimentellen Daten, soweit sie Solchen, welche über denselben Gegenstand arbeiten, Interesse bieten können, schon oben (S. 167) mitgetheilt haben.

Die erste und dritte der Versuchsreihen, welche mit den sauren und den alkoholischen Lösungen des Kamphers angestellt worden waren, dienten Biot zur Vergleichung des Achromatismus der gemischten Flüssigkeiten mit demjenigen, welchen die hinter einander getrennt angewendeten Säulen ergeben hatten. Denkt man sich die Lösungen in den genannten vier Fällen in Röhren von gleichem Querschnitt enthalten, so werden die Gewichtsmengen der Kampherlösung p' und des Terpentinöls p, welche sich achromatisiren, sich verhalten, wie die Producte aus den Längen der angewendeten flüssigen Säulen und den Dichten der Flüssigkeiten, es wird also $p' = p . \frac{l' . \delta'}{l . \delta}$ sein. Bezeichnet ε' den Gewichtsantheil krystallisirten Kamphers in der Einheit der Lösung, so ist $\varepsilon' . p' = \varepsilon' . p \frac{l' . \delta'}{l . \delta} = c . p$ die Gewichtsmenge Kampher, welche zur Achromatisirung von p Gewichtstheilen Terpentinöl erfordert wird. Die obigen vier Beobachtungsreihen ergeben für c folgende Werthe:

Die sauren Lösungen	0,4903 . p	und 0,61355 . p
Die alkoholischen Lösungen	0,5078 . p	und 0,5250 . p

Diese Werthe müfsten sämmtlich einander gleich sein, wenn die Kamphermolecüle unverändert in ihre Lösungen in Essigsäure und Alkohol eingingen. Wie man sieht, nimmt aber ihre optische Kraft in den sauren Lösungen mit wachsender Verdünnung rasch ab, während in den alkoholischen

Lösungen die Aenderung nicht bedeutend ist. Zur Vergleichung mit dem Resultat der Rechnung löste Biot in zwei Versuchsreihen 0,5233 und 0,4510 Gewichtstheile krystallisirten Kampher in der Gewichtseinheit Terpentinöl auf, also in Verhältnissen, welche den obigen nahe kommen und darum sehr nahe achromatische Systeme für den rothen und gelben Strahl liefern müssen. Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

Folgendes sind die Beobachtungsdaten dieser beiden Versuchsreihen:

Gewichtsmenge Kampher in der Einheit der Lösung	0,3435	0,3108
Gewichtsmenge Terpentinöl von der Dichte 0,8618 .	0,6565	0,6892
Verhältniſs beider	0,5233	0,4510
Dichte der Mischung	0,9029	0,9001
Länge der Röhre	198mm	299,5mm
α_r (Roth)	—13°,1	—26°,0
α_g (Gelb)	—13°,4	—27°,0
α_{gr} (Grün)	—12°,2	—28°,0
α_b (Blau)	+	—19°,0
α_v (Violett)	+ +	—12°,0

In der That findet man hier die Ablenkung der Schwingungsebenen des gelben und rothen Strahles beinahe gleich. Für die anderen Strahlen fand sie Biot aus der Farbenfolge bei Drehung des Nikols. Die specifische Rotationskraft für den rothen Strahl ist bei dem Terpentinöl — 33°,05, für den natürlichen Kampher wurde sie aus den sauren Lösungen + 42°,54, aus den alkoholischen + 45°,25 gefunden. Bedeutet nun ε' und ε'' die Gewichtsantheile des Kamphers und Terpentinöls in der Einheit der Lösung, δ die Dichte der Mischung, l die Länge der Säule, so ergiebt sich die Ablenkung des rothen Strahles nach der Formel:

$$\alpha_r = l \cdot \delta \left\{\varepsilon' \cdot + 42°,54 - \varepsilon'' \cdot 33°,05\right\}$$

wenn man mit Biot der aus den sauren Lösungen abgeleiteten specifischen Rotationskraft des Kamphers den Vorzug giebt. Mit Zugrundelegung der aus den obigen beiden Versuchsreihen sich ergebenden Werthe:

Erste Reihe $l = 198^{mm}$; $\delta = 0,9029$; $\varepsilon' = 0,3435$; $\varepsilon'' = 0,6565$
Zweite Reihe $l = 299,5$; $\delta = 0,9001$; $\varepsilon' = 0,3108$; $\varepsilon'' = 0,6892$

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

hat man folgende Vergleichung zwischen Beobachtung und Rechnung :

	beobachtet	berechnet 1.	berechnet 2. (1)
α_r für das erste System	— 13°,12	— 12°,66	— 13°,59
α_r für das zweite System	— 25°,95	— 25°,77	— 26°,09

Eine sehr bemerkbare Einwirkung zwischen den Molecülen des Kamphers und des Terpentinöls findet offenbar nicht statt.

Um, abgesehen von einer solchen Einwirkung, die Ablenkungen der Schwingungsebene der verschiedenen Farbenstrahlen durch ein System zweier optisch wirksamen Mittel, wie hier von Kampher und Terpentinöl, mit Genauigkeit voraus berechnen zu können, müfsten die Ablenkungen durch die einzelnen Mittel für sich nach einer exacteren Methode bestimmt sein. Man kann sich hierzu der prismatischen Zerlegung des durch den Polarisationsapparat gegangenen Lichtes und insbesondere bei Anwendung von Sonnenlicht der Fraunhofer'schen Linien bedienen. Biot empfiehlt diese Methode dem Eifer jüngerer Physiker (2), und begnügte sich damit, die Ablenkungen der Strahlen zu bestimmen, welche er durch Anwendung homogener Gläser von rother, orangener und grüner Farbe, der Uebergangsfarbe für das gelbe Licht und einer zwischen Parallelplatten eingeschlossenen Schichte einer ammoniakalischen Lösung von kohlens. Kupferoxyd für das violette

(1) Biot nimmt für die spec. Rotationskraft des Terpentinöls für den rothen Strahl — 33°,05 an. Aus den oben S. 171 angeführten Versuchen folgt aber (α_r) = — 34°,45 und man erhält unter Anwendung dieses Werthes sehr abweichende Resultate der Rechnung von der Beobachtung, wenn man die aus der sauren Lösung des Kamphers abgeleitete spec. Rotationskraft als die richtige annimmt. Die weit geringeren Aenderungen des Drehungsvermögens in den alkoholischen Lösungen bei fortschreitender Verdünnung scheinen aber eher dafür zu sprechen, dafs der Werth + 45°,25 den Vorzug verdient. Legt man diesen der Rechnung zu Grunde, so erhält man die oben unter Nr. 2 berechneten Werthe, welche mit der Beobachtung äufserst nahe übereinstimmen. — (2) Diese Methode ist von Broch (Repert. d. Phys. VII, 113) und von Wiedemann (Jahresber. f. 1851, 239) angewendet worden.

Licht erhielt. In der folgenden Tafel entsprechen die beobachteten Werthe einer Terpentinölsäule von 150^{mm},9 Länge, ferner einer Säule von Kampherlösung (0,2555 Kampher auf 0,7445 Alkohol) von 299^{mm},1 Länge. Die reducirten Werthe sind so berechnet, dafs die Ablenkung des rothen Strahls durch beide Körper derjenigen durch eine Quarzschichte von 1 Millimeter Dicke gleich gesetzt ist.

Anwendung des polarisirten Lichtes in chemischen Untersuchungen.

	Beobachtete Werthe Terpentinöl	Beobachtete Werthe Kampher	Quarzschichte von 1 Millim. Dicke	Reducirte Werthe Terpentinöl	Reducirte Werthe Kampher
a_r	— 40°,15	+ 22°	18°,98	— 18°,99	18°,98
a_o		+ 28°	21°,39		24°,16
a_g	— 51°,0	+ 33°	24°,00	— 24°,11	28°,48
a_{gr}	— 57°,0	+ 39°	27°,86	— 26°,95	33°,65
a_b		+ 57°	32°,31		49°,19
a_v	— 87°,1	+ 79°	40°,88	— 41°,18	67°,31

Es ist nicht uninteressant, mit Hülfe dieser Werthe die Ablenkungen, welche in den oben erwähnten zwei Systemen von Kampher und Terpentinöl die Beobachtung gab, durch die Rechnung zu controliren. Man erhält folgende Vergleichung:

	Erstes System beobachtet	Erstes System berechnet	Zweites System beobachtet	Zweites System berechnet
a_r	— 13°,1	— 12°,66	— 26°	— 25°,8
a_o		— 10°,45		— 23°,5
a_g	— 13°,4	— 9°,83	— 27°	— 23°,8
a_{gr}	— 12°,2	— 10°,61	— 28°	— 26°,5
a_b	+	+ 1°,70	— 19°	— 11°,7
a_v	+ +	+ 9°,47	— 12°	— 5°,0

Die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung wäre ohne Zweifel noch gröfser ausgefallen, wenn die berechneten Zahlen nicht als Differenzen von Beobachtungsresultaten gefunden wären, in welchen sich im ungünstigen Falle die Fehler summiren.

Beziehungen zwischen dem optischen, chemischen und krystallographischen Verhalten der Körper.

Pasteur (1), unablässig beschäftigt mit der Erforschung der Beziehungen zwischen dem optischen Verhalten der Körper einerseits und ihren chemischen und kry-

(1) Compt. rend. XXXV, 176; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 157; J. pr. Chem. LVIII, 1; Pharm. Centr. 1852, 785.

Beziehungen zwischen dem optischen, chemischen und krystallographischen Verhalten der Körper.

stallographischen Eigenschaften andererseits, hat Mittel gefunden, einige derjenigen Körper, welche die Schwingungsebene des Lichtes drehen und seither nur in holoëdrischer Krystallform bekannt waren, durch Versetzen unter besondere Umstände in nicht congruenten hemiëdrischen Formen krystallisiren zu lassen. Er sagt, dafs ihm diefs in allen Fällen gelungen sei, welche er untersucht habe; vorerst hebt er die vier folgenden Beispiele hervor : Der saure äpfels. Kalk krystallisirt aus reinem Wasser stets holoëdrisch; aus Salpetersäure dagegen mit vier Flächen, welche einem unregelmäfsigen Tetraëder angehören. Ist die Säure bis zu einem gewissen Grade concentrirt, so verdrängen die hemiëdrischen Flächen beinahe gänzlich die gewöhnlichen holoëdrischen Krystallflächen. — Das saure äpfels. Ammoniak, welches aus reinem Wasser oder aus Salpetersäure niemals hemiëdrisch krystallisirt, nimmt diesen Character an, wenn man es bis zum Schmelzen und zur anfangenden Zersetzung erhitzt und dann von Neuem krystallisirt. Die Einwirkung der Hitze giebt zur Entstehung einiger Körper in geringer Menge Veranlassung, deren Gegenwart dann die Entwickelung hemiëdrischer Flächen hervorruft. — Ein noch deutlicher ausgesprochenes analoges Resultat giebt das Tartramid, welches aus reinem Wasser fast niemals hemiëdrisch krystallisirt. Es entstehen sehr deutlich entwickelte hemiëdrische Flächen, wenn man dem aus heifser Lösung krystallisirenden Salze einige Tropfen Ammoniak zusetzt. — Das saure weins. Ammoniak endlich krystallisirt vollständig hemiëdrisch aus einer mit saurem weins. Natron versetzten Lösung.

Pasteur hat aufserdem bei den folgenden optisch wirksamen Körpern den Character der nicht congruenten Hemiëdrie aufgefunden : bei den Amiden der rechts- und linksdrehenden Weinsäure, den Aminsäuren, welche sich von diesen beiden Säuren ableiten, dem valerians. Morphin, dem rechtsdrehend-weins. Cinchonin, und dem salzs. Papaverin. Die gewöhnlichen Krystallflächen der genannten

Körper erhalten nach Pasteur sehr einfache Bezeichnungen, wenn man die hemiëdrische Form als Grundform annimmt.

Beziehungen zwischen dem optischen, chemischen und krystallographischen Verhalten der Körper.

In dem zweiten Theile seiner Arbeit geht Pasteur davon aus, dafs die rechts- und die linksdrehende Weinsäure, aufser dem Sinne ihrer hemiëdrischen Ausbildung und der Drehung der Schwingungsebene des Lichtes, nicht die mindeste Verschiedenheit in chemischer oder physikalischer Beziehung darbieten, dafs sie vielmehr für sich oder in den von ihnen abgeleiteten Körpern eine Uebereinstimmung bis zu den minutiösesten Umständen zeigen. Allein diese Uebereinstimmung ist nur vorhanden, so lange die beiden Säuren nur mit optisch unwirksamen Substanzen verbunden sind. Ihre entsprechenden Verbindungen mit optisch wirksamen Körpern zeigen weder gleiche Zusammensetzung, noch gleiche Löslichkeit; sie verhalten sich ungleich in erhöhter Temperatur. Ja in manchen Fällen geht die eine Säure eine Verbindung ein, welche sich mit der andern nicht herstellen läfst. So verbindet sich z. B. das rechtsdrehende saure weins. Ammoniak nach gleichen Aequivalenten mit dem optisch wirksamen sauren äpfels. Ammoniak, das linksdrehende weins. Salz geht eine solche Verbindung mit dem äpfels. Salze nicht ein. — Das Amid der rechts- und das der linksdrehenden Weinsäure verbinden sich beide mit dem optisch wirksamen Amid der gewöhnlichen Aepfelsäure. Die Verbindungen haben gleiche Zusammensetzung, aber ungleiche Krystallform und Löslichkeit; die Verbindung des links-weins. Salzes ist weit löslicher. — Das Asparagin bildet mit der Rechtsweinsäure eine schön krystallisirende Verbindung, mit der Linksweinsäure dagegen nur eine syrupartige, nicht krystallisirende Flüssigkeit.

Diese Beziehungen beschränken sich keineswegs auf die Verbindungen der Weinsäure und Aepfelsäure. Acht Verbindungen der Rechtsweinsäure mit organischen Alkalien, verglichen mit den acht entsprechenden Verbindungen der Linksweinsäure, führten zu ganz denselben Unterschieden. So enthält z. B. das neutrale rechtsweins. Cinchonin

Beziehungen zwischen dem optischen, chemischen und krystallographischen Verhalten der Körper.

8 Aequivalente Wasser, das linksweins. Salz enthält deren nur zwei. Ersteres löst sich leicht in absolutem Alkohol, letzteres nur äufserst wenig. Ersteres verliert sein Wasser und beginnt sich zu färben bei einer Temperatur von 100°; letzteres verliert sein Krystallwasser auch bei 100° und ist von da ab mit dem rechtsweins. Salze gleich zusammengesetzt; dennoch kann es eine Temperatur von 140° ertragen, ohne sich zu färben. Pasteur untersuchte aufserdem noch die weins. Salze des Chinins, Brucins und Strychnins. Nur zweimal, bei dem weins. Strychnin und bei dem weins. Chinin, traf er dieselbe Menge von Krystallisationswasser bei den entsprechenden Verbindungen an; allein diese hielten das Wasser mit sehr ungleicher Energie zurück; Krystallform und Löslichkeit waren verschieden, wie in der Abhandlung mit weiterem Detail ausgeführt wird.

Betrachtet man die gedachten Verbindungen bezüglich ihrer Einwirkung auf das polarisirte Licht, so findet man, dafs das Rotationsvermögen der Rechts- und der Linksweinsäure, z. B. durch Verbindung mit einem optisch unwirksamen Körper, wie z. B. dem Kali, in ganz gleicher Weise geändert wird, während die Verbindung mit einer optisch wirksamen Substanz, wie z. B. mit dem Cinchonin, die optische Kraft der einen Säure erhöht, die der andern vermindert. Bei letzterer kann sogar eine Umkehrung im Sinne der optischen Drehung eintreten, wenn die Wirkung des hinzutretenden Körpers überwiegt.

Pasteur glaubt, dafs die bis jetzt gewonnenen Gesichtspunkte einer grofsen Verallgemeinerung fähig seien, dafs jeder rechtsdrehenden Substanz eine isomere linksdrehende und zugleich entgegengesetzt hemiëdrisch krystallisirende entspreche, dafs ferner zu jedem optisch wirksamen Körper ein isomerer optisch unwirksamer zu finden sein müsse. In letzterer Beziehung verspricht der genannte Forscher demnächst eine grofse Zahl von Beispielen, welche ihm darzustellen gelungen ist, beizubringen. Einst-

weilen führt er an, dafs er die dem Chinin und Cinchonin isomeren optisch unwirksamen Verbindungen erhalten habe. — Von diesen Gesichtspunkten ausgehend, müfsten zwischen zwei unter diese Betrachtungen fallenden Substanzen, wie z. B. zwischen Weinsäure und Cinchonin, die folgenden neun Verbindungen möglich sein : Beziehungen zwischen dem optischen, chemischen und krystallographischen Verhalten der Körper.

1) $T_r Ci_r$	4) $T_o Ci_r$	7) $T_l Ci_r$
2) $T_r Ci_l$	5) $T_o Ci_l$	8) $T_l Ci_l$
3) $T_r Ci_o$	6) $T_o Ci_o$	9) $T_l Ci_o$

Zum Schlusse seiner Arbeit bemerkt Pasteur, dafs es nach den mitgetheilten Erfahrungen keineswegs nöthig sei, eine Substanz im Polarisationsapparat zu untersuchen, um zu finden, ob sie optisch wirksam sei. Es sei genügend, auszumitteln, ob die Substanz sich gegen zwei isomere entgegengesetzt drehende Körper in jeder Beziehung gleich verhalte. Namentlich bei färbenden Substanzen von geringer optischer Wirkung wird dieses Auskunftsmittel willkommen sein. Man braucht nur zu prüfen, ob der färbende Körper in gleichem Mafse in der Rechts- und Linksweinsäure, oder in ihren entsprechenden Salzen, Aetherarten oder Amiden löslich ist. Die geringste Verschiedenheit in dieser Beziehung erlaubt, nach Pasteur, in aller Strenge auf das Vorhandensein eines optischen Drehungsvermögens zu schliefsen.

Biot und Pasteur (1) haben natürliches Populin und Salicin, ferner Salicin, welches von Piria aus Populin dargestellt worden war, der optischen Probe unterworfen. Alle drei Substanzen zeigten, als man sie unter dem Polarisationsmikroscop krystallisiren liefs, doppelbrechende Eigenschaften; das natürliche und das künstliche Salicin krystallisirte in vollkommen gleicher Weise. Eine wässerige Lösung des künstlichen Salicins (0,0278 Thl. Salicin auf 0,9722 Wasser) von der Dichte 1,00848 drehte in einer 517^{mm} langen Säule die Schwingungsrichtung des gelben Strahls um Optische Wirkung des Populins und des Salicins.

(1) Compt. rend. XXXIV, 606; Instit. 1852, 129.

Optische Wirkung des Populins und des Salicins. 10°,376 zur Linken, während aus Bouchardat's Versuchen mit dem natürlichen Salicin für die gleichen Verhältnisse eine Drehung von 10°,3 sich berechnet; die beiden Substanzen verhalten sich demnach auch in dieser Beziehung vollkommen gleich. — Die Drehung der Schwingungsrichtung durch das Populin, welche wegen der äufserst geringen Löslichkeit dieser Substanz in Alkohol nur schwer zu ermitteln war, wurde zu etwa 1°,25 zur Linken für den gelben Strahl gefunden, bei 0,01 Populin in der Gewichtseinheit der Lösung und einer Säule von 514^{mm} Länge. Etwa gerade so grofs (— 2°) berechnet sich die Wirkung des Populins, wenn man die krystallisirte Substanz als aus krystallisirtem Salicin, krystallisirter Benzoësäure und zwei Atomen Wasser bestehend ansieht und annimmt, dafs die drehende Wirkung allein auf Rechnung des Gehaltes an Salicin zu setzen sei (vgl. hierüber den Bericht über organische Chemie).

Apparate. Phantascop. Plateau (1) giebt eine ausführliche Exegese einer Stelle des Lucrez, welche Sinsteden (2) citirt hatte, um darzuthun, dafs darin schon die Beschreibung des Phantascops enthalten sei. Plateau sucht nachzuweisen, dafs er mit seiner Erfindung keineswegs ein schon im alten Rom gekanntes und gebrauchtes Instrument wieder ins Leben gerufen habe. — (Anamorphosen.) Emsmann (3) giebt Anleitung zur Construction von Anamorphosen in geraden und schiefen Kegelspiegeln, wenn das Auge seine Stelle in der verlängerten Axe des Kegels einnimmt. — (Silberspiegel.) Die schon im vorjährigen Berichte (4) erwähnte Methode von Rosse, Silberspiegel von hoher Politur anzufertigen, ist nun in ausführlicherer Darstellung (5) erschienen. — (Spiegelsextant.) Piazzi Smyth (6) hat verschiedene Anordnungen angegeben, welche die An-

(1) Arch. phys. nat. XX, 300. — (2) Jahresber. f. 1851, 201. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 99. — (4) Jahresber. f. 1851, 181. — (5) Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 12. — (6) Phil. Mag. [4] III, 71.

wendung des Spiegelsextanten zur See und zu Land erleichtern sollen. Die meisten derselben, wie z. B. die Anwendung von Metallspiegeln am Sextanten selbst, sowie, mit einer Libelle versehen, als Horizonte, sind keineswegs neu.

Linsen der Camera obscura.

Brewster (1) hat zu erörtern gesucht, dafs die unrichtige Perspective der photographischen Bilder durch die grofse Oeffnung der angewendeten Linsengläser bedingt sei; diese Oeffnung dürfe nicht gröfser als die Pupille sein, wenn man vollkommen richtige Perspective erhalten wolle. Wir müssen gestehen, dafs es uns nicht gelungen ist, aus dieser Erörterung zu entnehmen, in wie fern das Gesichtsfeld und die richtige Perspective der Bilder von dem Oeffnungsdurchmesser der Objective abhängig ist.

Achromatisches Ocular.

Secrétan (2) theilt der französischen Academie mit, dafs die Vorzüge der achromatischen Oculare eines Künstlers in Wetzlar, dessen Namen und Arbeiten er nicht kenne (3), darin bestehen, dafs die Linsen des Oculars, welche die Lichtbüschel weit von ihrer Durchkreuzungsstelle, also mit bedeutender Oeffnung durchdringen, frei von chromatischer und sphärischer Abweichung seien, und dafs die Krümmungen in solchem Sinne gekehrt seien, dafs die Axenstrahlen der äufsersten Lichtbüschel möglichst unter normaler Incidenz auftreffen.

Mikroscope.

Ch. A. Spencer (4) in Canastota (New-York), welcher durch seine vorzüglichen Mikroscope sich einen hohen Ruf als Künstler erworben hat, giebt einen Bericht über die allmälige Entwickelung seiner Vervollkommnungen jenes Instruments und über den Antheil, welchen die Arbeiten

(1) Instit. 1852, 313. — (2) Compt. rend. XXXV, 943. — (3) Es ist bemerkenswerth, dafs Secrétan den Namen Kellner's nicht ermitteln konnte, eines Künstlers, welcher eine eigene Schrift über seine werthvolle Erfindung der achromatischen Oculare verfafste und dessen Arbeiten, namentlich dessen Mikroscope, die Leistungen der ersten französischen Optiker bereits übertroffen haben. — (4) Sill. Am. J. [2] XIII, 290; Arch. phys. nat. XX, 229.

Mikroscope. Anderer daran genommen. Insbesondere hebt Spencer hervor, dafs zur Zeit, als er seine Arbeiten begann, die besten Künstler keine gröfsere Oeffnung der Objective als 75° (von dem Brennpunkt als Mittelpunkt aus gemessen) zu erzielen wufsten, dafs nach Rofs man seit 1844 als nicht überschreitbare Grenze 135° betrachtet habe, dafs es ihm aber gelungen sei, Objective mit 170° Oeffnung darzustellen, ohne allzu kurze Focaldistanzen anzuwenden. — A. S. Johnson (1) hat die Oeffnung eines neuen Spencer'schen Objectivs zu 174°,5 bestimmt. Wir müssen gestehen, nicht einsehen zu können, was bei der üblichen Art der Beleuchtung und bei den zusammengesetzten Objectivsystemen diese grofsen Oeffnungen bedeuten können.

Bergin (2), von der Ansicht ausgehend, dafs die Deutlichkeit der Bilder im zusammengesetzten Mikroscop dadurch bedingt sei, dafs nur vom Objecte ausgehende Strahlen ins Auge gelangen, hat, um das übrige von dem Beleuchtungsspiegel durch das Objectiv dringende Licht zu entfernen, einen besonderen Linsenapparat zur Beleuchtung der Objecte angewendet, mit Hülfe dessen die am Objecte vorbeigehenden Strahlen vollkommen parallel ins Objectivglas gelangen und, indem sie dicht hinter demselben einen Brennpunkt bilden, und von da aus stark divergiren, wider die absorbirende Wand der Mikroscopröhre geleitet werden, so dafs sie nur zum kleinen Theil ins Auge fallen können.

Lawrence Smith (3) beschreibt eine von ihm erfundene neue Mikroscopconstruction unter dem Namen »umgekehrtes Mikroscop«, welches ein Pariser Künstler, Nachet, unter seinem Namen auf der Londoner Industrieausstellung producirt haben soll. — Smith empfand das Bedürfnifs, ein Mikroscop zur Beobachtung chemischer

(1) Sill. Am J. [2] XIII, 31. — (2) Proc. of the Roy. Irish Acad. for the year 1851 and 1852, V, Part II, 313. — (3) Sill. Am. J. [2] XIV, 233.

Mikroscope.

Operationen in der Art brauchbar zu machen, dafs die Objecte oberhalb der Objectivgläser aufgestellt werden, damit Reagentien mit Leichtigkeit angewendet werden und die Dämpfe weder den Objectivgläsern schaden, noch dieselben verdüstern können. Wir müssen bezüglich der näheren Beschreibung des Mikroscops, der Beleuchtung und der Art zu operiren, auf die Abhandlung verweisen, welcher eine sehr deutliche Figur beigegeben ist, und bemerken nur, dafs die Objectivröhre unterhalb der Tischplatte mit verticaler Axe aufgestellt ist, und ein vierseitiges Reflexionsprisma mit den Winkeln von 55°; 107°,5; 52°,5; und 145° die Strahlenbüschel so ablenkt, dafs die Axe der Ocularröhre unter 35° gegen die Verticale geneigt angebracht werden kann. Smith verbreitet sich ausführlich über die Vorzüge seines Instrumentes, welche sich nicht nur für chemische Operationen, sondern auch in allen anderen Gebieten mikroscopischer Beobachtungen bewähren sollen. — Er beschreibt ferner noch ein von ihm erfundenes Ocularmikrometer, welches durch eine seitliche Oeffnung der Ocularröhre eingeschoben wird, und seine Theilung rechtwinklig gegen die Richtung der Verschiebung enthält, so dafs man sie leicht über das Object schieben oder von demselben wegrücken kann. — Endlich giebt Smith noch die Beschreibung eines mit dem Mikroscope verbundenen Goniometers (1). Die Röhre, welche den Körper des Mikroscopes bildet, besteht aus zwei, theilweise über einander geschobenen Theilen; der eine ist aufsen mit einer Kreistheilung verbunden, der andere trägt einen Index. Ein Strich des Ocularmikrometers dient zur Einstellung auf den einen und andern Schenkel des zu messenden, ebenen Winkels.

Ch. Brooke (2) hat die Beschreibung eines neuen Beleuchtungssystems, sowie einer von ihm erfundenen Einrichtung, um die anatomischen Arbeiten und das Zeichnen unter dem Mikroscop zu erleichtern, mitgetheilt.

(1) Vergl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 27 f. — (2) Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 7.

Mikroscope. Oertling (1) hat Loupen mit drehbaren Reversionsprismen verbunden, um die Gegenstände beliebig in jeder Lage betrachten zu können, ohne sie selbst zu verschieben.

Brewster (2) giebt einen Bericht über die optischen Eigenschaften einer unter den Ruinen von Ninive aufgefundenen Bergkrystalllinse.

Meteorologische Optik. Die kleinen Höfe. Verdet (3) hat eine analytische Behandlung des Phänomens der kleinen Höfe gegeben. Er macht darauf aufmerksam, dafs man keineswegs die Erscheinungen ohne Weiteres unter die Klasse derjenigen einreihen könne, welche gekreuzte Gitter darbieten. Die Vertheilung der Dampfbläschen oder, bei künstlicher Nachahmung des Phänomens, der Lycopodiumtheilchen, könne nicht von der Regelmäfsigkeit wie die Anordnung eines Gitters gedacht werden, und zudem habe Fraunhofer die Durchmesser der Ringe nicht umgekehrt proportional der Summe aus der Breite des undurchsichtigen Theilchens und des Zwischenraums gefunden, wie es die Theorie der Gittererscheinungen verlange, sondern einfach im umgekehrten Verhältnifs des Durchmessers der undurchsichtigen kreisförmigen Scheibchen, welche jener Physiker zwischen zwei Glasplatten vor dem Objectivglase des Fernrohrs einschaltete. Verdet geht bei seinen Entwickelungen von einem Gedanken aus, welcher, in seiner ersten Anlage von Babinet herrührend, von diesem nicht in ganz richtiger Weise auf das Phänomen der Höfe angewendet worden war. Er bemerkt, dafs wenn eine ebene Lichtwelle durch eine sehr grofse Oeffnung eindringe, sie einen merklichen Lichteffect nur in zu ihr selbst normaler Richtung forttrage. Bringe man in der Oeffnung eine grofse Zahl ganz gleicher, aber ungleich vertheilter undurchsichtiger Scheibchen von kreisrunder Form an, so rufe man dadurch eine merkliche Lichtverbreitung auch in andern Richtungen hervor; da aber dieses Licht vorher

(1) Dingl. pol. J. CXXVI, 311. — (2) Instit. 1852, 314. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 129.

Die kleinen Höfe.

durch dasjenige, was durch die nun von den Scheibchen eingenommenen Räume in gleicher Richtung fortging, aufgehoben war, so kann man seine Intensität derjenigen gleichsetzen, welches Oeffnungen von der Gestalt und Gröfse der Scheibchen in einem undurchsichtigen Schirme durchlassen würden; nur dem Sinne der Bewegung nach sind die Oscillationen, welche diese Lichtmenge formiren, von denen verschieden, welche in die erstere Lichtmasse eingehen. Die Vibrationsgeschwindigkeit eines Strahls, welchen eine kreisförmige Oeffnung nach irgend einer Richtung entsendet, ist eine Function des Winkels φ, welchen diese Richtung mit der Normalen bildet, und kann daher durch $F(\varphi) . \sin 2\pi \frac{t}{T}$ (1) dargestellt werden. Die von einer zweiten kreisförmigen Oeffnung in gleicher Richtung fortgehenden Strahlen unterscheiden sich allein durch einen gewissen Gangunterschied δ_1, so dafs ihre resultirende Geschwindigkeit gegeben ist durch $F(\varphi) . \sin 2\pi\left(\frac{t}{T} - \frac{\delta_1}{\lambda}\right)$. Man findet leicht, dafs die Intensität des nach einer bestimmten Richtung durch n Oeffnungen fortgegangenen Lichtes ausgedrückt ist durch

$$(F(\varphi))^2 \left\{ n + 2\cos 2\pi \frac{\delta_1}{\lambda} + 2\cos 2\pi \frac{\delta_2}{\lambda} + \ldots \right.$$
$$+ 2\cos 2\pi \frac{\delta_1 - \delta_2}{\lambda} + 2\cos 2\pi \frac{\delta_1 - \delta_3}{\lambda} + \ldots$$
$$+ 2\cos 2\pi \frac{\delta_2 - \delta_3}{\lambda} + 2\cos 2\pi \frac{\delta_2 - \delta_4}{\lambda} + \ldots$$
$$\left. + \ldots \right\}$$

(1) Verdet führt an, dafs die Function $F(\varphi)$ eine transcendente sei und man in Knochenhauer's Undulationstheorie des Lichtes (p. 23) eine Reihe, in Schwerd's Beugungserscheinungen eine Tafel der Zahlenwerthe dieser Function finde. Unsere im vorjähr. Berichte (S. 151) angedeutete Ansicht, dafs Verdet die Schwerd'schen Entwicklungen nicht gekannt habe, ist hierdurch widerlegt. Um so weniger ist ersichtlich, warum er die im gedachten Berichte besprochenen analytischen Entwicklungen, deren Resultate in dem Schwerd'schen Werke enthalten sind, unternommen.

Die kleinen Höfe.

und wenn n sehr grofs ist, werden δ_1, δ_2, $\delta_1 - \delta_2$, .. sehr viel verschiedene Werthe annehmen, so dafs die Cosinusse ebenfalls sehr viel verschiedene, unregelmäfsig zwischen + 1 und — 1 vertheilte Werthe erhalten. Bei sehr grofsem n fällt die Summe aller Cosinusglieder jedenfalls klein genug aus, um gegen n vernachlässigt werden zu können. Der Intensitätsausdruck reducirt sich auf n $(F(\varphi))^2$ und die Erscheinung demnach auf diejenige durch Eine kreisförmige Oeffnung, nur mit der nfachen Intensität.

Verdet bemerkt weiter, dafs die Resultate seiner Messungen der Durchmesser homogen rother Ringe an künstlich erzeugten Höfen auf das Genaueste mit der Theorie übereinstimmten und die Fraunhofer'schen Messungen nur darum eine solche Uebereinstimmung nicht ergeben hätten, weil dieser Physiker die Durchmesser der rothen Streifen in den von weifsem Lichte erzeugten Höfen gemessen und diese Streifen zwar den kleinsten Lichtstärken des weifsen Lichtes, nicht aber den Stellen gröfster Intensität des homogen rothen Lichtes entsprechen, und in der That würden den kleinsten Lichtstärken des weifsen Lichtes von der Theorie gerade die Stellen angewiesen, welche die Fraunhofer'schen Messungen bezeichnet haben. Ein ähnlicher Irrthum wird Fraunhofer von Verdet bezüglich der Auslegung seiner Beobachtungen über die Beugungserscheinungen durch enge, geradelinig begrenzte Oeffnungen zur Last gelegt.

Das oben zu Grunde gelegte Raisonnement ist nach Verdet auch anwendbar auf die Ausmittelung der Beugungserscheinungen, welche durch gleich dicke, parallel aber in ungleichen Zwischenräumen ausgespannte Fäden erzeugt werden, so dafs man also Fransen beobachten mufs, deren Breite sich umgekehrt wie der Durchmesser der Fäden verhält. Uebrigens warnt Verdet vor der Anwendung ähnlicher Entwickelungen auf den Fall, dafs nur Ein undurchsichtiger Körper oder dafs nur wenige in den Weg des Lichtes treten.

Farbiges Licht der Gestirne.

Doppler (1) theilt mit, dafs der Astronom Benedetto Sestini die in Rom vorgenommene Bestimmung der Farben der einfachen Fixsterne, sowie der Doppelsterne (2), an seinem neuen Aufenthaltsorte, Georgetown College in Amerika, mit gröfster Beharrlichkeit wiederholt und weiter ausgedehnt habe. Mit wenigen Ausnahmen habe die Farbenbestimmung der einfachen Fixsterne zu den nämlichen Resultaten geführt wie früher, trotz der Schwierigkeit der Arbeit und der Verschiedenheit im Zustand der Atmosphäre. Bei den Doppelsternen dagegen will Sestini beinahe durchgängig eine im Laufe nur weniger Jahre eingetretene Farbenänderung bemerkt haben. — Schliefslich giebt Doppler ein Verzeichnifs der ganzen auf die Farbenänderung der Doppelsterne bezüglichen Literatur.

Helligkeit der Mondscheibe.

Nach Seidel's (3) photometrischen Bestimmungen ist die Weifse des Mondes 3mal kleiner als die des Mars, also, da dieser Planet $1/_{11}$ des auffallenden Lichtes zurückwirft, absolut genommen noch nicht $1/_{30}$; und es mufs danach die Mondfläche, in der Nähe betrachtet, sehr dunkel erscheinen. Es ist diefs den seither angenommenen Ansichten entgegen; da der Mond nach Wollaston's Messungen $1/_{8}$, nach Lambert's genauerer Formel doch wenigstens $1/_{11}$ des auffallenden Lichtes reflectiren sollte.

Lichterscheinungen in der Atmosphäre.

Feilitzsch (4) hat eine Zusammenstellung der Hauptresultate seiner schon im vorjährigen Berichte erwähnten Schrift über die optischen Phänomene während totaler Sonnenfinsternifs gegeben; es sind die Erscheinung des Strahlenkranzes, sowie der rothen Hervorragungen, welche bei totalen Sonnenfinsternissen beobachtet werden, als Interferenzphänomene erklärt. — Rankine (5) hat an den

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 371; Wien. Acad. Ber. VIII, 91. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 159; f. 1849, 89; f. 1850, 191. — (3) Verhandl. d. Kön. Baier. Acad. d. Wissensch., Mathem. Classe, VI, 641. — (4) Instit. 1852, 10. — (5) Phil. Mag. [4] IV, 452; Arch. ph. nat. XXI, 316; Pogg. Ann. Ergänzungsband III, 632.

Lichterscheinungen in der Atmosphäre. Strahlen des Nordlichts keine Spur von Polarisation auffinden können, was gegen die Annahme spricht, dafs dieses Licht von Eiskrystallen reflectirt sei. — Ausführliche Beobachtungen über die Lage des Zodiakallichts und seinen Zusammenhang mit dem Sonnensystem sind von Olmsted (1) und von Birt (2) mitgetheilt worden. Coulston (3) beschreibt leuchtende Säulen, welche er im April 1852 auf einer der Orkneyinseln beobachtet hat. — Interessante Luftspiegelungen sind von Andraud (4) bei Strafsburg und von Blondat (5) in Paris beobachtet worden. M'Farland (6) giebt eine ausführliche Beschreibung der an der Küste von Irland beobachteten Luftspiegelungen. — Von Beer (7) ist die Beschreibung eines ungewöhnlichen Regenbogens mitgetheilt worden. J. K. Watts (8) und Grunert (9) beschreiben von ihnen beobachtete Mondregenbogen. Der letztere Beobachter nahm prismatische Farben und einen Nebenbogen wahr. — Powell (10) hat seinen ausführlichen Bericht über die Lichtmeteore fortgesetzt.

Physiologische Optik. Theorie des Sehens. Valée (11) hat seine Untersuchungen über die Theorie des Sehens (12) in einer 9., 10., 11., 12. und 13. Abhandlung fortgesetzt. Wir haben, ungeachtet des günstigen Berichtes, welchen Faye (13) über die 7. und 8. Abhandlung erstattet hat, eben so wenig Veranlassung, wie früher, näher auf diese Untersuchungen einzugehen. Nur einen Umstand wollen wir erwähnen, dafs Valée dem Schwan, dem Pferd, überhaupt den Thieren, welche auf der Seite sehen, zwei Sehaxen in jedem Auge vindicirt,

(1) Instit. 1852, 118. — (2) Instit. 1852, 313. — (3) Phil. Mag. [4] III, 478; Arch. ph. nat. XX, 228. — (4) Compt. rend. XXXV, 146; Instit. 1852, 239. — (5) Compt. rend. XXXV, 102; Instit. 1852, 231. — (6) Instit. 1852, 322. — (7) Pogg. Ann. LXXXVI, 484. — (8) Report of the 21. Brit. Assoc. Not. and abstr. 41. — (9) Astronom. Nachrichten 1852, Nr. 826, S. 155. — (10) Report of the 21. Brit. Assoc. 1. — (11) Compt. rend. XXXIV, 321. 718. 720. 789; XXXV, 679. — (12) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 213. 214; f. 1850, 184; f. 1851, 187. — (13) Compt. rend. XXXIV, 872.

eine für das seitliche einaugige und eine zweite für das nach Vorn gerichtete binoculare Sehen. Der ersteren Axe bedienen sich die Thiere nach Valée's Ansicht beim Sehen in die Ferne, der letzteren beim Sehen in die Nähe; die Anpassungsfähigkeit soll dagegen bei diesen Thieren in weit engere Grenzen eingeschlossen sein, als bei dem Menschen. Die meisten Ansichten Valée's über die Brechungsverhältnisse der Linse, der Glasfeuchtigkeit u. s. w. erscheinen vom gewöhnlichen Standpunkt aus etwas abentheuerlich. Theorie des Sehens.

Forbes (1) hat mit Zugrundelegung der von Treviranus angegebenen, sowie der von Krause gefundenen Dimensionen des menschlichen Auges, und mit Anwendung der von Brewster gemessenen Brechungscoëfficienten der durchsichtigen Augenmedien, den Gang der Lichtstrahlen im Auge berechnet. Er findet, dafs danach die Brennpunkte paralleler oder aus 10 Zoll Entfernung kommender Strahlen 0,23 oder 0,30 Zoll hinter die Netzhaut fallen. Er glaubt, dafs die nach Innen an Form und Brechkraft eintretende Aenderung der Schichte der Krystalllinse diese Abweichung der Rechnung von dem Zustande, wie ihn das deutliche Sehen als wirklich vorhanden erkennen läfst, erklären könne. Sind n, n' und n'' die Brechungscoëfficienten der wässerigen Feuchtigkeit, der Linsensubstanz und der Glasfeuchtigkeit, f der Abstand des Brennpunkts von dem Scheitel der Hornhaut, sind dn, dn', dn'', df die Aenderungen in diesen Werthen für die äufsersten Strahlen des Spectrums, so müssen für vollkommen achromatische Bilder folgende Gleichungen befriedigt sein: Gang der Lichtstrahlen im Auge.

$$df = 1{,}579 \cdot dn + 1{,}150 \cdot dn' - 2{,}788 \cdot dn''$$
$$df = 1{,}873 \cdot dn + 1{,}402 \cdot dn' - 3{,}298 \cdot dn''$$

je nachdem die Strahlen aus dem Unendlichen oder aus 10 Zoll Entfernung kommend gedacht werden. Beide Glei-

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 418 aus den Proc. of the Edinb. Roy. Soc. 1849, p. 251.

chungen können aber gleichzeitig befriedigt, das Auge kann also vermittelst dreier brechenden Medien achromatisch sein.

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

Die Erscheinungen aus dem Gebiete der Irradiation sind Gegenstand mannichfacher Discussion geworden. Vor Allem haben wir einer Schrift Welcker's (1) zu gedenken, in welcher der Verfasser in gründlicher und scharfsinniger Weise darthut, daſs die meisten, wenn nicht sämmtliche von Plateau beschriebenen Irradiationserscheinungen aus den Zerstreuungskreisen zu erklären sind, welche von hellen, diesseits oder jenseits der deutlichen Sehweite aufgestellten Objecten nothwendig gebildet werden, und daſs es somit der Hypothese einer sympathetischen Mitwirkung angrenzender Netzhautstellen nicht bedarf.

Es leuchtet ein, wie schwierig es bei der subjectiven Beobachtungsart ist, zu beweisen, daſs in der deutlichen Sehweite selbst die Irradiation nicht existirt. Welcker erklärt sie für ein Kunstproduct und giebt die Ursachen an, durch welche eine Täuschung in dieser Beziehung leicht entstehe. Insbesondere hebt er hervor, daſs die Accommodation bei längerem Betrachten des Objectes durch Ermüdung der Willkür entzogen werde. Er sagt : »Befindet sich ein Irradiationsobject dem Auge etwas zu nahe, so entsteht Irradiation, weil das Auge in diesem Falle wie ein *weitsichtiges* wirkt. Indem dasselbe aber allmälig ermüdet und kurzsichtiger wird, tritt das Object hierdurch in die deutliche Sehweite. Bei längerer Andauer der Beobachtung und steigender Ermüdung tritt wiederum Irradiation ein, indem das Auge für die Entfernung des Objectes nun *kurzsichtig* ist.« Der Verfasser bemerkt weiter, daſs bei Annahme einer sympathetischen Irradiation es unmöglich sei, einzusehen, warum jenseits der deutlichen Sehweite ihr Einfluſs mit zunehmender, diesseits derselben aber mit ab-

(1) Ueber Irradiation und einige andere Erscheinungen des Sehens, Gieſsen, 1852.

nehmender Entfernung wachse. Auch die von dem Verfasser sogenannte farbmischende Irradiation, wie man sie z. B. als violette Zone an der Grenze eines blauen und rothen Bildes beobachtet, würde nach des Verfassers Meinung nicht ohne willkürliche Hülfshypothesen auf den Grund der Annahme sympathetischer Nervenwirkung sich erklären lassen. Irradiation und verwandte Erscheinungen.

Einen etwaigen, jedenfalls sehr kleinen Rest von Irradiation in der deutlichen Sehweite selbst, steht Welcker nicht an, aus einer Abweichung der brechenden Flächen des Auges von der Rotationsform erklärbar zu finden. Auf diesen Umstand, welcher in mehreren Arbeiten besprochen worden ist, werden wir unten zurückkommen.

Der zweite Theil von Welcker's Schrift ist der kritischen Besprechung der Ansichten Kepler's, Göthe's, Volkmann's, Dove's, namentlich aber der Plateau'schen (1) Arbeit gewidmet, welche letztere er geradezu für eine Irrlehre erklärt, was er durch Parallelstellen der einzelnen Plateau'schen und der der Theorie der Zerstreuungskreise entsprechenden Sätze näher darzuthun bemüht ist. Den Plateau'schen Satz z. B. : die Irradiation wird verringert durch convergirende Linsen, und erhöht durch divergirende, — läfst Welcker nur für die Irradiation wegen zu grofser Nähe gelten, und fügt zu, dafs Irradiation wegen zu grofser Entfernung durch Convexlinsen erhöht, durch Concavlinsen vermindert werde, und dafs jede Linse für eine bestimmte Entfernung die Irradiation ganz aufhebe.

Der achte Satz Plateau's, wonach zwei benachbarte Irradiationen beide eine Schwächung erleiden, veranlafste Welcker zu einer Reihe von Versuchen, deren Resultate in den folgenden Sätzen sich aussprechen : 1) Werden analoge Netzhautstellen beider Augen gleichzeitig von verschiedenem Lichte berührt, so bevorzugt die Perception

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsband I, 79. 193. 405.

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

denjenigen Factor des Mischreizes, von welchem die Nachbarschaft jener Netzhautstellen frei ist. Das graue Zwischenfeld, welches bei Betrachtung einer weifsen und einer schwarzen Fläche entsteht, ist nach dem Schwarzen hin heller, nach dem Weifsen hin dunkler schattirt. 2) Läfst man die beiden concurrirenden Lichteindrücke auf eine und dieselbe Netzhautstelle des nämlichen Auges fallen, so hat man ganz die nämlichen Resultate, wie bei den oben berührten Doppelsehversuchen. 3) Wird aber das Zusammentreffen der Lichteindrücke durch unsehweitige Betrachtung (Zerstreuungskreise) bewirkt, so vermischen sich die Eindrücke gleichmäfsig, wenn sie von gleicher Helligkeit sind, oder es unterliegt, wenn beide Eindrücke von ungleicher Helligkeit sind, der lichtärmere und zwar um so mehr, je gröfser der Helligkeitsunterschied ist.

Bezüglich der Dove'schen Erklärung der Irradiation (1) aus einer für die verschiedenen Farben ungleichen Accommodation, welche sich für Schwarz und Weifs wie für eine weniger und eine stärker brechbare Farbe verhalte, ist Welcker abweichender Ansicht. Er bemerkt nämlich, dafs die verschiedenen Farben nicht in der Reihenfolge ihrer abnehmenden Brechbarkeit, sondern in der Folge ihrer abnehmenden Helligkeit sich geeignet zeigen, die Irradiation des Hellen zu begünstigen, wie man mittelst eines die Farben Blau, Gelb, Roth kreuzenden weifsen Papierstreifs wahrnehmen könne. Ferner müsse man, wenn man nach der Analogie der durch ein violettes Glas gesehenen Lichtflamme, welche sich jenseits der deutlichen Sehweite blau, diesseits roth umsäumt, schliefsen wolle, annehmen, dafs das Weifse diesseits der deutlichen Sehweite sich kleiner zeige, als das Schwarze, was bekanntlich nicht der Fall sei.

Fliedner (2) hat die strahlenförmige Gestalt, in welcher die Sterne, oder helle Punkte auf dunklem Grunde,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 192. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 321. 460; vgl. LXXXVI, 336.

sowie dunkle Punkte auf hellem Grunde diesseits oder jenseits der deutlichen Sehweite erscheinen, einer ausführlichen Betrachtung unterworfen. Da die Strahlengestalt bei der Drehung des Kopfes sich mitdreht und das Spiegelbild eines leuchtenden Punktes nicht die gegenbildliche, sondern die ebenbildliche Strahlenform zeigt, so schliefst Fliedner, dafs die Ursache der Erscheinung im Auge selbst liege. Bei Annäherung des Auges an einen entfernten leuchtenden Punkt findet er die Strahlen allmälig abnehmen, aber nach Einer Richtung mehr als nach der andern, so dafs ein Lichtstreif bleibt, der aber bei weiterer Annäherung ebenfalls abnimmt, so dafs der Punkt in seiner wahren Gestalt erscheint. Nähert sich das Auge noch mehr, so bildet sich ein Lichtstreif rechtwinklig gegen den vorher gesehenen aus, der dann in eine Strahlengestalt und endlich in einen fast gleichmäfsig erleuchteten Kreis übergeht. Wir führen noch ein anderes Experiment Fliedner's an, welches ganz vorzüglich geeignet ist, über die Ursache der eben beschriebenen Erscheinung Licht zu verbreiten. Auf einer weifsen Scheibe waren acht Durchmesser in gleichen Winkelabständen gezogen, so dafs die schwarzen Linien eine sternförmige Figur bildeten. Jenseits der deutlichen Sehweite waren die Begrenzungen sämmtlicher Linien durch Zerstreuungskreise undeutlich gemacht. Bei Annäherung an das Auge erschien zuerst einer der Durchmesser scharf begrenzt und tief schwarz, dann die ihm benachbarten, und wenn die mit jenem einen Winkel von 45° bildenden Durchmesser am Schärfsten erschienen, hatte zugleich die ganze Figur durchschnittlich die gröfste Deutlichkeit angenommen. Bei gröfserer Annäherung bildeten sich die Zerstreuungskreise an jenem Durchmesser, welcher zuerst deutlich erschienen war, am Meisten aus und der zu ihm rechtwinklige Durchmesser nahm den gröfsten Grad der Schärfe an, bis endlich bei weiterem Heranrücken alle Linien wieder undeutlich wurden. Fliedner schliefst, dafs in dem Meridiandurchschnitt des Auges, welcher dem

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

ersteren Durchmesser parallel liege, die Brennweite des Auges am Kleinsten, dafs sie rechtwinklig darauf am Gröfsten sei. Anstatt Einer Brennweite nimmt er eine *Brennstrecke* des Auges an, deren Endpunkte von den Brennweiten der beiden oben gedachten Meridiandurchschnitte gebildet werden. Uebrigens vermag Referent, trotz der Versicherung der Verfassers, dafs die Theorie Sturm's (1) zur Erklärung der beschriebenen Phänomene nicht ausreiche, nicht zu erkennen, welches neue Element dieser Theorie von Seiten Fliedner's zugefügt worden wäre. Referent glaubt im Gegentheil bezüglich weiterer Erörterung dieses Gegenstandes auf die Arbeit Sturm's verweisen zu können.

Dagegen verdient hier noch hervorgehoben zu werden, dafs Fliedner am Schlusse seiner Arbeit die Ansicht ausspricht, dafs die Irradiationserscheinungen als blofse Lichtzerstreuungserscheinungen aufzufassen seien und sich dann die (auch von Welcker besprochenen) Widersprüche, welche Plateau's Untersuchungen bezüglich des Einflusses der Linsengläser auf die Irradiation ergeben hätten, leicht lösen liefsen.

Ein gröfserer Theil der Arbeit Fliedner's ist der Betrachtung der Zerstreuungsfransen gewidmet, welche sich um helle Gegenstände auf dunklem Grunde und umgekehrt bei unsehweitiger Betrachtung lagern; es ist der Einflufs, welchen die Sphären der Zerstreuungskreise zweier in ungleicher Entfernung vom Auge befindlicher Gegenstände aufeinander äufsern, erörtert und eine Anwendung angegeben, welche man von diesen Betrachtungen auf die Bestimmung des einem kurzsichtigen oder fernsichtigen Auge tauglichen Brillenglases machen kann. Ohne die beigegebenen Figuren möchten diese Erörterungen nicht wohl verständlich vorzutragen sein. — Die Ursache, warum Gegenstände bei unsehweitiger Betrachtung deutlicher er-

(1) Pogg. Ann. LXV, 116. 374.

scheinen, wenn man einen Theil der Strahlen, welche die Zerstreuungskreise formiren, durch einen Schirm mit enger Oeffnung, oder durch Zusammenziehen der Augenlieder abblendet, hätte wohl etwas einfacher gegeben werden können, als es in Nr. 12 der gedachten Arbeit geschehen ist. Irradiation und verwandte Erscheinungen.

Ein Phänomen, welches gleichfalls auf Zerstreuungskreisen beruht, in der Modification, wie sie durch die nicht sphärische Gestalt der brechenden Medien des Auges hervorgerufen werden, ist von A. Fick (1) ausführlich besprochen worden, ohne dafs derselbe an einen Zusammenhang dieser Erscheinungen mit dem, was Plateau Irradiation nannte, gedacht hat. Wenigstens ist die Irradiation in der Abhandlung nirgends erwähnt. Ein weifses Quadrat auf schwarzem Grunde erschien jenseits der deutlichen Sehweite als aufrecht oblong, und an den horizontalen Kanten mit unbestimmten, aus Weifs und Schwarz schattirten Umrissen, während die verticalen Kanten völlig scharf gesehen wurden. Die Verlängerung in verticalem Sinne fand Fick der Entfernung des Gegenstandes direct proportionirt; er fand sie geringer, wenn die Pupille durch eine gegenüberliegende stark erleuchtete Wand zum Zusammenziehen veranlafst worden war. Obgleich nun der Verfasser die Grundlage der Sturm'schen Theorie, nämlich die Nichtsphäricität der brechenden Flächen des Auges, zur Erklärung seiner Beobachtung adoptirt, so läugnet er doch die Consequenz, dafs nämlich ein zu nahe gehaltenes Quadrat als liegendes Oblongum erscheine. Ihm blieben auch diesseits der deutlichen Sehweite die verticalen Grenzlinien immer scharf, das Quadrat ein stehendes Oblongum. Welcker giebt in seinem S. 190 citirten Werke an, zu dem entgegengesetzten Resultate gelangt zu sein; diesseits der Sehweite sei ihm ein weifses Quadrat auf dunklem Grunde als liegendes Oblongum erschienen, von zwei gleichbreiten Stri-

(1) Henle und Pfeufer's Zeitschrift für rationelle Medicin, neue Folge, II. Band, 83.

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

chen, der verticale breiter, als der horizontale. Referent scheint sich Augen zu erfreuen, deren brechende Flächen von der Rotationsgestalt nur unmerklich abweichen; bei ihm treten die Zerstreuungskreise an den horizontalen und verticalen Kanten gleichzeitig auf und das Quadrat bleibt in allen Entfernungen Quadrat. Es ist hiernach schwer zu sagen, was von den Schlüssen Fick's zu halten sei, dafs derjenige Endpunkt der *Brennstrecke* (vgl. oben S. 194), welcher den in horizontaler Ebene liegenden Strahlen angehört, stets auf der Netzhaut bleibe, wie auch das Object seine Entfernung ändern möge; dafs das Auge einer besonderen Anpassung für horizontale und einer besondern für verticale Linien fähig sei; dafs die letztere Accommodation diejenige sei, welche das Auge unbefangen annehme, daher schwarze Linien auf weifsem Grunde noch in gröfserer Entfernung getrennt sichtbar blieben, wenn sie vertical, als wenn sie horizontal gerichtet wären.

Schliefslich mittelt der Verfasser aus, was aus dem Angeführten übrigens ungezwungen folgt, dafs der Krümmungsradius des verticalen Axenschnittes des Auges kleiner zu denken sei, als der des horizontalen, und zwar, wie er auf den Grund seiner, sowie Volkmann's und Listing's experimentellen Daten näher berechnet, für sein Auge etwa um 1/3 Millimeter. Der Brennpunkt der Strahlen im horizontalen Meridian liegt diesem zu Folge in den Augen des Verfassers hinter dem Brennpunkt der Strahlen im verticalen Meridian.

An die oben (S. 194) erwähnten, jedoch nicht weiter ausgeführten Erörterungen Fliedner's über die aus Zerstreuungskreisen unsehweitlicher Gesichtsobjecte hervorgehenden Phänomene schliefst sich eine Mittheilung Brewster's (1) an, in welcher er die Beobachtung eines Dritten mit dessen Worten folgendermafsen beschreibt: »Wenn man eine in schwarzem Papier ausgeführte Silhouette mit wenig hervor-

(1) Phil. Mag. [4] III, 55.

tretenden Zügen und von der *Rechten zur Linken* schauend vor einem Fenster anbringt, und wenn dieselbe von einem kurzsichtigen Auge durch eine enge Spalte (etwa $\frac{1}{30}$ Zoll weit) betrachtet wird, so dafs die Spalte etwa 1 Fufs, das Auge etwa 2 Fufs von dem Gegenstand absteht, so erscheint diesem Auge die Silhouette so, als wenn sie von der *Linken nach der Rechten* schaute.« Brewster leitet die Erklärung dieses Phänomens von der Erscheinung ab, welche man bei dem Gegeneinanderhalten zweier Fingerspitzen innerhalb der deutlichen Sehweite, und in nicht ganz gleichem Abstande von dem Auge, wahrnimmt. Das scheinbare Hervortreten einer Anschwellung an der entfernteren Fingerspitze soll, auf die Hervorragungen des Profils der Silhouette angewendet, nach Brewster die Entstehung eines zweiten entgegengesetzt gerichteten Profils erklären.

Irradiation und verwandte Erscheinungen.

Bezüglich der Arbeit Fliedner's glaubt sich Trouessart (1) durch Entsiegelung einer der französischen Academie im Mai 1851 eingereichten Note die Priorität sichern zu müssen. Er geht in der kurzen, bis jetzt bekannt gewordenen Darlegung davon aus, dafs ein kurzsichtiges oder ein mit einer Loupe bewaffnetes Auge eine jenseits der deutlichen Sehweite aufgestellte Lichtflamme mehrfach sehe. In der dunkeln Kammer beobachte man solche mehrfache Bilder nur, wenn das Objectiv mit einem Schirme bedeckt werde, welcher mit beliebig geordneten Oeffnungen durchbrochen sei. Um die Erscheinung im Auge zu erklären, müsse man partielle Trübungen annehmen. Es ist indessen nicht einzusehen, warum Trouessart dieses Phänomens zur Erklärung der Irradiation bedarf und warum ihm nicht, wenn er von Plateau's Ansicht abgehen will, die Zerstreuungskreise des nicht angepafsten Auges genügen. — In einer zweiten, kürzeren Mittheilung erklärt Trouessart (2) die Strahlen, welche man bei halbgeschlossenen

(1) Compt. rend. XXXV, 134; Arch. ph. nat. XX, 305. — (2) Compt. rend. XXXV, 398; Instit. 1852, 304.

Augenliedern um leuchtende Punkte wahrnimmt, als Reflexionsphänomene, welche an den der Pupille genäherten Flächen zu Stande kommen sollen.

Aenderungen des geometrischen Schattens durch Zerstreuungskreise.

Als Analogon eines Versuches von Libri, welcher im Supplemente zu Herschel's Optik von Quetelet, Nr. 28, und in Moigno's *Répertoire d'optique moderne*, II, 618 sich findet, beschreibt Beer (1) den folgenden Versuch. Auf ein weifses Blatt Papier zeichne man eine schwarze Linie von der Dicke eines Seidefadens und halte über dieselbe im Abstand einiger Zolle einen schwarzen Seidefaden so, dafs er die Linie deckt. Ein Auge, welches so accommodirt ist, dafs es einen zwischen beiden Objecten gelegenen Punkt am deutlichsten sehen würde, erblickt dann den dunkeln linearen Raum, in welchem Strich und Faden sich decken, der Länge nach durch eine weifse Linie gespalten. Neigt man den Faden gegen den Strich etwas, so ist die Spaltung durch einen weifsen Raum nur noch an der Kreuzungsstelle bemerklich; die linken Hälften von Faden und Strich scheinen Ein gekrümmtes Object zu bilden, defsgleichen die rechten Hälften. Vergröfsert man den Neigungswinkel, so wird die weifse Trennungsstelle schmaler und verschwindet bei rechtwinkliger Durchkreuzung von Faden und Strich. — Beer hat die nämliche Erscheinung objectiv dargestellt, indem er zwei Fäden in verschiedenem Abstande von der kreisförmigen Oeffnung einer Lampe vertical ausspannte und mittelst einer Linse die Bilder auf einen Schirm warf. Es konnten die Bilder beider Fäden nicht gleichzeitig deutlich begrenzt erscheinen und die oben beschriebene Erscheinung trat in allen ihren Modificationen dann am Deutlichsten auf, wenn der Schirm so gerichtet war, dafs beide Bilder einen gleichen Grad von Deutlichkeit angenommen hatten. — Bei der Erklärung des Phänomens geht Beer von der Betrachtung aus, dafs wenn in die von einem leuchtenden Punkte ausgehende Strahlenmasse eine

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 115.

Aenderungen des geometrischen Schattens durch Zerstreuungskreise.

kleine undurchsichtige Kugel trete, die Zerstreuungskreise jenseits und diesseits des reellen Bildes, welches eine Linse von dem leuchtenden Punkte entwirft, helle Ringe mit dunkler Mitte sein müfsten, während umgekehrt, wenn man anstatt des leuchtenden Punktes einen dunkeln, von rückwärts beleuchteten Punkt annehme, man als Zerstreuungskreise dunkle Ringe mit heller Mitte erhalte. Die nähere Herleitung der beschriebenen Erscheinung in ihren Einzelheiten erfordert die Beihülfe von Figuren; wir verweisen in dieser Beziehung auf die Abhandlung.

Beschauen von Landschaften bei geneigter Lage des Kopfes.

A. Müller (1) ist aufmerksam darauf geworden, dafs die Accommodation des Auges zur Unterscheidung paralleler Verticallinien nicht die nämliche sei, als für die Unterscheidung horizontaler Linien. Unter 40 Personen sahen 38 bei wachsender Entfernung die horizontalen Linien noch länger deutlich als die verticalen, nur bei Zweien fand das Umgekehrte statt. Demnach mufste bei den ersteren der verticale Meridiandurchschnitt des Auges eine gröfsere Brennweite haben, als der horizontale Durchschnitt. Ohne auf diese Ursache zurückzukommen, macht Müller eine Anwendung von der angeführten Erfahrung, um den verschiedenen Eindruck zu erklären, welchen Landschaften beim Beschauen in aufrechter oder in geneigter Stellung des Kopfes machen.

Gröfse und Entfernung der Gesichtsobjecte.

H. Meyer hatte in einer früheren Arbeit (2) nachzuweisen gesucht, wie das Bewufstsein von dem Grade der Convergenz unserer Augenaxen, oder vielmehr von der Thätigkeit der diese Convergenz bestimmenden geraden inneren Augenmuskeln, in unser Urtheil über Gröfse und Entfernung äufserer Gegenstände eingehe. Er hatte seine Betrachtungen an ähnliche Versuche geknüpft, wie sie später auch von Brewster (3) angestellt und beschrieben

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 147. — (2) Archiv von Roser und Wunderlich, Bd. I, 1842. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 216.

Gröſse und Entfernung der Gesichtsobjecte.

wurden. Neuerdings (1) sucht Meyer seine Ansicht durch eine quantitative Discussion stereoscopischer Versuche näher zu begründen. Indem er jedes der beiden Seitenbretter des Wheatstone'schen Spiegelstereoscops mit einer Centimeterscale versieht, deren Nullpunkte in die Mitte fallen, und, in den beiden Spiegeln gesehen, den Augenaxen eine parallele Stellung geben, indem er dann zwei zusammengehörige Stereoscopbilder zunächst über jenen Nullpunkten einsetzt und sie dann gleichmäſsig und allmälig nach Vorn schiebt, beobachtet er eine bedeutende Verkleinerung und Annäherung des Bildes, und er ist durch die genaue Kenntniſs der Dimensionen des Apparates und der Lage der einzelnen Theilstriche sowie ihrer Spiegelbilder in den Stand gesetzt, zu untersuchen, durch welche Ursache jene Verkleinerung und Annäherung, oder die beim Zurückrücken nach der Nulllinie wieder eintretende Vergröſserung und scheinbar viel gröſsere Entfernung hervorgebracht wird.

Rückten die Zeichnungen von Centimeter 0 bis 1 bis Centimeter 7 bis 8, so betrug die *wirkliche* Verkleinerung des Netzhautbildes nur $^1/_{11}$ der anfänglichen Gröſse, die *wirkliche* Entfernung des Spiegelbildes *vergröſserte* sich um $^1/_{10}$ ihres Werthes. Die erstere Aenderung ist dem Maſse nach, die zweite dem Maſse und dem Sinne nach ganz verschieden von den wirklich beobachteten, viel auffallenderen Veränderungen.

Es nimmt aber vom Theilstrich 2 bis 8 die Entfernung des Convergenzpunktes der Augenaxen von der Mitte zwischen beiden Augen von 300 auf 75 Millimeter ab und es entspricht dieſs einer Aenderung in der Gröſse des Gegenstandes von 12,5 auf 3,2 Millimeter, wenn die Netzhautbilder gleich groſs ausfallen sollen. Eine solche Abnahme der Gröſse und Entfernung, um etwa $^3/_4$ des anfänglichen Werthes, glaubt man aber in der That zu beobachten, so

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 198; im Ausz. Arch. ph. nat. XX, 137.

dafs hiernach der wahre Grund der Täuschung offenbar in der Convergenz der Augenaxen gelegen ist.

In einer zweiten Mittheilung giebt Meyer (1) vergleichende Versuche darüber, ob der Spielraum der gemeinschaftlichen Wirksamkeit der beiden äufsern geraden Augenmuskeln sich je nach der geraden oder schiefen Stellung der Augenaxen ändere. Er konnte einen deutlich ausgesprochenen Unterschied nicht wahrnehmen.

Erhabensehen hohler Formen.

Schröder (2) hat einige Bemerkungen mitgetheilt über die bereits von Brewster, Wheatstone und Moser gemachte Wahrnehmung, dafs Basreliefs bei seitlicher Beleuchtung und bei einigem absichtlichen Versenken in die Betrachtung dem freien Auge als erhabene plastische Formen erscheinen. Damit der Versuch gelinge, soll der Gegenstand jenseits der deutlichen Sehweite aufgestellt werden, weiter entfernt, wenn man beide, als wenn man nur Ein Auge gebraucht. Das Erhabensehen hohler Formen mit freiem Auge trete nur dann ein, wenn diese Köpfe, menschliche Figuren u. dgl., überhaupt solche Gegenstände darstellen, welche nur plastisch erhaben gedacht werden können. Der Widerspruch, welchen die nahe Lichtquelle mit der Vertheilung von Licht und Schatten auf dem erhaben gedachten Gegenstand hervorrufe, sei von keinem Einflufs auf die optische Täuschung, »wie denn das Bewufstsein auf die sinnlichen Wahrnehmungen überhaupt ohne Einflufs sei«, ein Satz, welcher mit der unmittelbar vorher angeführten Erfahrung, dafs die Täuschung nur bezüglich gewisser Gegenstände gelingt, nicht zu stimmen scheint.

Weiter bemerkt Schröder, die erhaben gesehenen Gegenstände erschienen in gewissermafsen »verklärter Beleuchtung.« Er erklärt diefs daraus, dafs nach einmal eingetretener Inversion die Schattengrenze weder für die wirklich stattfindende, noch für eine andrerseits angenommene

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 207. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 306.

Beleuchtung geometrisch richtig sei; daher die offenbar opake Oberfläche in einer Art von Phosphorescenz, wie von Innen beleuchtet, erscheine.

Stereoscope und Verwandtes.

Wheatstone (1) hat sich in einer *Bakerian lecture* über einige Erscheinungen des binocularen Sehens (2) verbreitet. Er hatte an seinem Spiegelstereoscop die Einrichtung getroffen, dafs er die beiden einem Gegenstand angehörigen Bilder bei verschiedener Convergenz der Augenaxen und gleichbleibendem Abstand vom Auge, oder bei gleichbleibender Convergenz der Augenaxen und wechselndem Abstand vom Auge betrachten konnte. Bei der ersteren Anordnung schien die Gröfse des Gegenstandes zu wachsen, oder abzunehmen, je nachdem die Convergenz der Augenaxen geringer oder gröfser wurde. Bei der letzteren Anordnung nahm die Gröfse des Gegenstandes scheinbar zu oder ab, je nachdem die Bilder den Spiegeln näher rückten oder sich davon entfernten; wie nicht anders zu erwarten war, da gleichzeitig die Gröfse der Bilder auf der Netzhaut zu- oder abnahm.

Beim Sehen unter gewöhnlichen Umständen ist mit der stärkeren Convergenz der Augenaxen auch eine Anpassung des Auges zum Deutlichsehen in kürzere Entfernung nothwendig verbunden. Wheatstone fand es bei der ersteren Versuchsreihe, bei welcher die Entfernung des betrachteten Gegenstandes in der That sich nicht änderte, schwierig, bei jedem Convergenzwerth gleich deutlich zu sehen, indem das Anpassungsvermögen unwillkürlich mit Convergenzänderung der Sehaxen Hand in Hand fungirte. Betrachtet man die Spiegelbilder durch sehr feine Oeffnungen, welche mit einer Nadel in Carton gestochen sind,

(1) Phil. Mag. [4] III, 504; im Ausz. daselbst III, 149; Instit. 1852, 179. — (2) Eine frühere Arbeit des Verfassers über diesen Gegenstand, insbesondere über das Stereoscop, welche man schon in den Phil. Trans. für 1838, II, und in Pogg. Ann. Ergänzungsb. I, 1, findet, ist nun auch in Phil. Mag. [4] III, 241 vollständig mitgetheilt.

indem man zugleich grelle Beleuchtung anwendet, so verschwindet jene Schwierigkeit. Stereoscope und Verwandtes.

Wheatstone beschreibt ferner einige von ihm erdachte Stereoscopeinrichtungen von sehr compendiöser Natur, welche man indessen am besten aus der Abhandlung selbst und den beigefügten Zeichnungen kennen lernt; er giebt Anleitung zur Anfertigung photographischer Bilder, welche im Stereoscop dienen sollen. Die Verschiedenheit der beiden Netzhautbilder, welche der nämliche körperliche Gegenstand entwirft, ist desto geringer, je entfernter der Gegenstand selbst dem Auge ist. Betrachtet man im Stereoscop zwei Bilder, welche für eine starke Convergenz der optischen Axen entworfen sind, unter geringerer Neigung dieser Axen, so stellt sich das Relief übertrieben dar; es erscheint zu flach im umgekehrten Falle. Wheatstone fand, dafs beim Betrachten mit parallelen Augenaxen Bilder, welche für eine Convergenz von 8°, ja in manchen Fällen solche, welche für eine Convergenz von 16° entworfen waren, noch gute Wirkung thaten.

Wenn man jedem Auge ein Spiegelbild derjenigen Ansicht eines körperlichen Gegenstandes darbietet, welche es beim freien Beschauen aufnehmen würde, so erscheint das Relief umgekehrt, d. h. Erhabenes vertieft und Vertieftes erhaben. Wheatstone hat hierauf die Construction eines besondern Apparates, des *Pseudoscops*, gegründet, bestehend aus zwei in Einen Rahmen gefafsten rechtwinkligen Reflexionsprismen, deren Hypothenusenflächen den Augenaxen parallel gerichtet und deren Abstand demjenigen der Augen angepafst werden kann.

Ist das Instrument für einen Gegenstand in gewisser Entfernung so gerichtet, dafs derselbe in seinem natürlichen Abstande und in seiner natürlichen Gröfse erscheint, so ist er selbst durch das Instrument verdeckt, die Spiegelbilder aber lassen alle entfernteren Objecte näher und kleiner, alle näheren dagegen entfernter und gröfser erscheinen. Wheatstone beschreibt die Wirkungen dieses

Stereoscope und Verwandtes. Apparates an vielen einzelnen Fällen ausführlich und schildert sie als höchst überraschend. Namentlich sei der Widerstreit im Urtheil des Beobachters merkwürdig, wenn einer der im Sehfeld befindlichen Gegenstände sich auf den Beobachter zu oder von ihm wegbewege. Die Umkehrung des Bildes lasse den herannahenden Gegenstand scheinbar sich entfernen, während doch die Zunahme des Sehwinkels auf eine Annäherung schliefsen lasse; die umgekehrten Eindrücke begleiten den sich entfernenden Gegenstand. — Bisweilen, bemerkt Wheatstone, trete unwillkürlich, und hauptsächlich veranlafst durch die Perspective und die Vertheilung des Schattens, der Eindruck des natürlichen Bildes an die Stelle des umgekehrten, namentlich dann, wenn man das eine Auge schliefse.

Von Wartmann (1) ist eine Zusammenstellung neuer Stereoscopeinrichtungen gegeben worden, defsgleichen von Moigno (2).

Wilde (3) giebt, anknüpfend an Dove's (4) verschiedene stereoscopische Methoden, Anweisung, wie man sich der Wollaston'schen *camera lucida* anstatt des reflectirenden rechtwinkligen Glasprismas zu stereoscopischen Zwecken bedienen könne. — Der als Geschichtsforscher im Gebiete der Optik rühmlichst bekannte Verfasser giebt in einer Anmerkung eine kritische Notiz über den Autor der Erklärung des bekannten Phänomens der scheinbaren Vergröfserung von Sonne und Mond am Horizont. Alle diejenigen, welche sich im Besitz des jetzt so verbreiteten Brewster'schen Linsenstereoscops aus Soleil's Atelier befinden, kennen die einfache Figur, welche eine so anschauliche Analogie für jenes Phänomen bietet.

Brewster's (5) Beschreibung verschiedener stereoscopischer Apparate, sowie seine Bemerkungen über Anfer-

(1) Arch. ph. nat. XIX, 196. — (2) Rev. scientif. industr. [4] I, 6. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 63. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 190. — (5) Phil. Mag. [4] III, 16. 26. 31; Sill. Am. J. [2] XV, 288. 289; Dingl. pol. J. CXXIV, 109.

tigung der beiden Augen entsprechenden Projectionen körperlicher Gegenstände zu stereoscopischen Zwecken, entweder durch Zeichnung oder mit Hülfe der Photographie, erwähnen wir hier nur, da alles Wesentliche bereits in früheren Mittheilungen (1) enthalten und ohnedem schon auf den verschiedensten Wegen zur Kenntnifs Derer gelangt ist, welche sich für diesen Gegenstand interessiren. Stereoscope und Verwandtes.

Zantedeschi (2) hat bei Wiederholung stereoscopischer Versuche gefunden, dafs die Körperformen auch bei Betrachtung nur einer der für beide Augen entworfenen Projectionen, wenngleich in schwächerem Mafse als bei Anwendung beider Augen, hervortraten. — Die Versuche über die Zusammensetzung complementärer Farben zu Weifs und homogener Farben zu Mischfarben gelangen ihm zwar, allein der Mischton bot sich ihm nur als eine flüchtige Erscheinung, im Vergleich zu den abwechselnd sehr bestimmt hervortretenden Einzelfarben.

Seguin (3) hat seine Untersuchungen über subjective Farben (4) fortgesetzt. Das Resultat seiner zweiten Arbeit drückt er in den Worten aus : Während der Betrachtung eines gefärbten Gegenstandes auf schwarzem oder weifsem Grunde entwickelt sich auf ihm allmälig die complementäre Farbe (?), und die eigene Farbe des Gegenstandes breitet sich auf dem unterliegenden Grunde aus. — In der dritten Abhandlung theilt er Beobachtungen über die Mischfarben mit, welche nach dem angeführten Gesetze entstehen, wenn ein farbiger Gegenstand auf einem andersfarbigen Grunde liegt. Subjective Farben.

Wenn man nach Fixirung eines glänzenden Gegenstandes das Auge auf eine dunkle Fläche richtet, beobachtet man ein Nachbild, welches allmälig schwächer wird

(1) Jahresber. f. 1849, 147; f. 1850, 186; f. 1851, 190; vgl. auch die Anmerkung daselbst. — (2) Giornale Fisico-Chimico italiano del 1852. — (3) Compt. rend. XXXIV, 767; XXXV, 476. — (4) Jahresber. f. 1851, 201.

Subjective Farben.

und endlich verschwindet. Grove (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs man es aufs Neue hervorrufen kann, wenn man zwischen dem Auge und der dunklen Fläche einige Zeit ein weifses und gut beleuchtetes Blatt Papier hin- und herbewegt. Bei einiger Uebung läfst sich dieser Versuch aufserordentlich oft wiederholen. Wenn man nach Fixirung des glänzenden Gegenstandes durch Betrachtung einer weifsen Fläche ein dunkles Nachbild hervorgerufen hat, so kann man dieses, nachdem es allmälig erstorben ist, durch Vorhalten einer dunkelen Fläche vor das Auge wieder hervorrufen.

Einflufs der Helligkeit auf die Intensität der Farben.

Dove (2) hat die Beobachtung, welche man in Gemäldegallerien beim Einbruch der Dämmerung macht, nämlich, dafs dann die dunkleren blauen Töne noch länger sichtbar bleiben, als die bei Tage weit heller erscheinenden rothen Farben, einer wiederholten Prüfung mittelst stereoscopischer Versuche (3) unterworfen und unter allen Umständen bestätigt gefunden. Er führt eine frühere Erklärung dieser Thatsache von Seebeck an, welcher bemerkt, dafs mit eintretender Dämmerung zuerst die am wenigsten brechbaren Strahlen aus dem Lichte der Atmosphäre verschwinden. Die Untersuchung des Sonnenspectrums bei Sonnenuntergang aber widerspricht dieser Annahme; und auf keinen Fall konnten die blauen Strahlen bei einem gleichförmig mit weifsen Wolken überzogenen Himmel, bei welchem Dove seine Versuche machte, im Uebergewichte sein. Dove glaubt daher eine andere Erklärung geben zu müssen, welche er durch eine von den Schallempfindungen hergenommene Analogie erläutert. Bei gleicher Schwingungsweite ist ein hoher Ton deutlicher zu vernehmen, als ein tiefer, weil in gleicher Zeit sich der

(1) Phil. Mag. [4] III, 435; Instit. 1852, 251; Arch. ph. nat. XX, 227. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 397; Berl. Acad. Ber. 1852, 69; im Ausz. Phil. Mag. [4] IV, 246; Instit. 1852, 198. 428; Arch. ph. nat. XXI, 209. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 192.

nämliche Eindruck auf den Gehörnerv öfter wiederholt. Die Grenze der Wahrnehmbarkeit tiefer Töne kann nach Savart durch Verstärkung der einzelnen Eindrücke erweitert werden. Das Blau verhält sich aber zum Roth, wie ein höherer Ton zu einem tieferen, und bei abnehmender Intensität wird das Bereich der Farben zuerst von der Seite des Roth her eingeschränkt, bis endlich bei immer schwächer werdender Beleuchtung nur das Blau übrig bleibt. Dove leitet aus demselben Umstande die Erklärung der merkwürdigen Thatsache ab, dafs bei schwachem Sternenlicht das Blau des Himmels sich noch deutlich geltend macht. Auch erklärt sich danach, warum ein violettes Glas, welches als dichromatisches Mittel nur Roth und Blau durchläfst, mit zunehmender Dämmerung sich mehr ins Blaue zieht. Wie einerseits anzunehmen sei, bemerkt Dove, dafs man durch hinlängliche Verstärkung der Lichtintensität die jenseits des Roth gelegenen, dem Maximum der Wärme entsprechenden Wellen sichtbar machen könne, so sei es nicht unmöglich, dafs in völliger Dunkelheit noch jenseits des Violett gelegene Strahlen übrig bleiben, welche eine jodirte Silberplatte afficiren, wenigstens dann, wenn eine längere Dauer dieser rasch erfolgenden Schwingungen das ersetze, was ihnen an Intensität abgehe (Moser's unsichtbares Licht).

Einfluſs der Helligkeit auf die Intensität der Farben.

Dove beschreibt noch einige Versuche, welche ihm als weitere Belege des Satzes dienen, dafs die Anpassung der Augen für die verschieden-brechbaren Farben nicht die nämliche sei. Betrachtet man ein Mikrometer von weifsen Linien auf schwarzem Grunde durch ein blaues Glas und geht mit dem Auge so weit zurück, bis das Gitter durch das Zusammenlaufen der Linien als Fleck erscheint, so sieht man es durch ein rothes Glas noch vollkommen als Gitter und dieses verwandelt sich erst in beträchtlich gröfserer Entfernung in einen Fleck. — Die Erscheinung der »flatternden Herzen« erklärt Dove aus der nämlichen

Einflufs der Helligkeit auf die Intensität der Farben.

Ursache (1). Die blauen oder grünen Flecke auf rothem Grunde erscheinen mit diesem nicht in einer Ebene und bei Bewegung der Scheibe beschreiben diese und die Flecken oder Herzen gleich grofse Tangenten an Kreisen von ungleichem Halbmesser, daher die scheinbar ungleiche Winkelgeschwindigkeit.

Bemerkungen über Dove's Theorie des Glanzes (2) hat Brewster (3) mitgetheilt.

Augenspiegel.

Helmholtz (4) hat ein optisches Instrument erfunden, welches der Augenheilkunde grofse Dienste zu leisten verspricht. Den Anlafs zur Construction fand er in der von Brücke angegebenen, von Erlach modificirten Methode, das Augenleuchten zu beobachten. Einen Satz dünner und klarer Glasplatten, auf einem messingenen Ring befestigt, bringt der Beobachter vor sein Auge, so dafs die Augenaxe, welche zugleich nach dem zu beobachtenden Auge hingerichtet ist, einen Winkel von 34° mit den Glasplatten macht. Die Strahlen einer Lampe, welche dicht neben dem Haupte des Beobachters aufgestellt ist, werden, unter 56° reflectirt, gerade in das zu beobachtende Auge gesendet und das von der Netzhaut und den brechenden Medien desselben zurückgesendete Licht dringt zum Theil durch die spiegelnden Glasplatten und läfst dem Beobachter die Structur jener inneren Augentheile erkennen. Da das von der Retina zurückkehrende Licht durch die brechenden Medien des beobachteten Auges convergent gemacht wird, so mufs das Auge des Beobachters, um deutlich zu sehen, mit einer Concavlinse bewaffnet sein. Wenn es uns erlaubt sein kann, gegen die gründliche Darstellung des scharfsinnigen Erfinders Etwas zu erinnern, so möchten wir bemerken, dafs in dieselbe mehr mathematische und theoretisch physi-

(1) Ueber eine andere Erklärung des nämlichen Phänomens vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 219. — (2) Jahresber. f. 1851, 192. — (3) Sill. Am. J. [2] XV, 125 aus Athenaeum, Nr. 1300. — (4) Beschreibung eines Augenspiegels zur Untersuchung der Netzhaut im lebenden Auge, Berlin 1851; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXV, 125.

kalische Entwickelungen aufgenommen sind, als uns der Zweck zu erfordern scheint.

Augenspiegel.

Ruete (1) hat, angeregt durch die von ihm selbst bewährte grofse Nützlichkeit der Helmholtz'schen Erfindung, eine neue Einrichtung eines Augenspiegels erdacht, welche insbesondere den Vorzug hat, ein gröfseres Sehfeld und gröfsere Helligkeit, verbunden mit geringeren Vergröfserungen, überhaupt aber eine mannigfaltigere Abwechselung in diesen Elementen zu gestatten, als der oben beschriebene Augenspiegel. Ruete's Apparat besteht aus einem Hohlspiegel von etwa 3 Pariser Zoll Durchmesser (nach Helmholtz genügt auch ein Planspiegel), welcher, in der Mitte durchbohrt und vor dem Auge des Beobachters aufgestellt, diesem eine Durchsicht nach dem zu beobachtenden Auge gestattet. Dieses empfängt seine Beleuchtung durch die von dem Hohlspiegel zurückgesendeten Strahlen einer Lampe. Zwischen beiden Augen ist ein horizontales Lineal angebracht, auf welchem Convex- und Concavlinsen von verschiedenen Brennweiten angebracht werden können. Man findet in der Abhandlung Ruete's eine ausführliche Angabe der anzuwendenden Brennweiten und der Abstände der Linsen von den Augen, je nachdem man die Netzhaut unter verschiedener Vergröfserung, oder vorzugsweise die Augenlinse oder die Iris beobachten will. Auch hat der Verfasser noch die Beschreibung einiger compendiösen Constructionen von Augenspiegeln mit Anwendung von Reflexionsprismen nach Angaben von Ulrich und Meyerstein hinzugefügt; endlich noch die Beschreibung eines von ihm selbst erfundenen Optometers (Sehweitemessers), welcher jede versuchte Täuschung vereiteln soll.

Helmholtz (2) hat in einer späteren Abhandlung gezeigt, wie man die meisten der Vortheile, welche Ruete's Augenspiegel bietet, mittelst einer Lichtflamme und einer

(1) Der Augenspiegel und das Optometer für pract. Aerzte. Göttingen, 1852. — (2) Vierordt's Archiv für physiol. Heilkunde, XI, 827.

vom Beobachter in der Hand gehaltenen einfachen Convexlinse erreichen könne. Er giebt eine ausführliche Abwägung der Vorzüge der einzelnen angeführten Apparate.

Bewegungen der Iris.

Brodhurst (1) hat eine Untersuchung über die Nerven, welche die Bewegungen der Iris bedingen, bekannt gemacht. — Budge (2) giebt an, gefunden zu haben, dafs das Licht unmittelbar auf die Iris wirkt, da sich dieselbe unter dem Einflufs desselben auch dann noch contrahirte, wenn die beiden Sehnerven durchschnitten waren.

Gesichtsfehler.

Brewster (3) theilt die Beschreibung eines eigenthümlichen Gesichtszustandes mit. Eine Person hatte in Folge eines heftigen Sturzes, ohne dafs eine locale Verletzung der Augen sichtbar war, das Sehvermögen auf dem einen Auge ganz, auf dem andern Auge in der Art verloren, dafs sie zwar im Freien auf grofse Entfernungen Personen erkennen konnte, dagegen im Zimmer auch nicht das geringste Unterscheidungsvermögen der Gegenstände hatte. Die Erklärung Brewster's liegt uns nicht vor. Es scheint indessen, als ob das betreffende Auge, etwa durch Resorption eines Theils der Augenflüssigkeiten, sehr stark fernsichtig geworden sei.

Structur der Krystalllinse.

Eine aus den *Philosophical Transactions* für 1837 neu mitgetheilte Arbeit Brewster's (4) enthält Untersuchungen über die doppelbrechende Structur der Augenlinsen verschiedener Thierklassen und die allmäligen Veränderungen, welche in dieser Structur nach dem Tode des Thieres eintreten. Bei einer grofsen Menge von Linsen aus Fischaugen fand Brewster übereinstimmend einen centralen Theil von negativer Doppelbrechung, auf welchen zwei ringförmige Zonen, die innere von positiver, die äufsere wieder von negativer Doppelbrechung folgten. Das schwarze Kreuz war jedesmal in grofser Regelmäfsigkeit vorhanden. Bei allen vierfüfsigen Thieren, mit einer einzigen Aus-

(1) Phil. Mag. [4] III, 390; Instit. 1852, 209. — (2) Compt. rend. XXXV, 564. — (3) Instit. 1852, 323. — (4) Phil. Mag. [4] III, 192.

nahme (bei dem Hasen), war der centrale Theil positiv doppelbrechend. Bezüglich des weiteren Details der Arbeit, welches durch schöne Abbildungen noch deutlicher dem Leser vorgeführt ist, verweisen wir auf die Abhandlung selbst. Structur der Krystalllinse.

Stellwag (1) hat Untersuchungen über die Doppelbilder, welche bei unsehweitlicher Betrachtung eines leuchtenden Objectes auftreten, angestellt, und unter Anderem bemerkt, dafs bei Anwendung eines Turmalins in einem gewissen Azimut das eine, in einem anderen Azimut das andere der beiden Doppelbilder verschwand. Hiernach hält sich der Genannte für berechtigt, zu schliefsen, dafs diese Doppelbilder durch Doppelbrechung im Auge erzeugt werden. Er ist der Ansicht, dafs die Muskeln, welche bei der Anstrengung zur Accommodation die Linse vorwärts schieben, zugleich auf den Glaskörper einen Druck ausüben, welcher hinreichend sei, demselben doppelbrechende Eigenschaften zu verleihen.

Die Haidinger'schen Büschel und Löwe'schen Ringe.

Haidinger (2) hat die interessanten Beobachtungen von Stokes (3) über die Farbe der bekannten Polarisationsbüschel bei verschiedener monochromatischer Beleuchtung, ferner seine eigenen ergänzenden Beobachtungen über den nämlichen Gegenstand, sowie über das gleichzeitige Auftreten der Löwe'schen Ringe (4) mitgetheilt. Haidinger sah die Büschel durch eine Lösung von Kupferoxydammoniak vollkommen schwarz, und dieselben zugleich umgeben von den Löwe'schen Ringen. In wie fern beide Phänomene auf Beugung beruhen, wie Haidinger behauptet, dürfte erst noch eine verständlichere Darlegung von Seiten dieses Gelehrten erfordern (5).

Chemische Wirkungen der verschiedenen Farbenstrahlen.

Slater (6) hat einige Beobachtungen über chemische Zersetzungen unter dem Einflufs des Lichtes angestellt, ins-

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 82. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 240; Pogg. Ann. LXXXVIII, 451. — (3) Report of the 20. Brit. Assoc. Not. and abstr. 20; Jahresber. f. 1850, 192. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 218. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 189. — (6) Chem. Gaz. 1852, 325; Phil. Mag. [4] V, 67; J. pr. Chem. LVII, 239; Pharm. Centr. 1853, 27; Instit. 1853, 135.

Chemische Wirkungen der verschiedenen Farbenstrahlen.

besondere um die Richtigkeit eines Satzes von Grotthufs zu prüfen, wonach gefärbte Verbindungen am Leichtesten durch die complementären Strahlen entfärbt würden. Er wandte saures chroms. Kali zur Darstellung der gelben, eine Mischung von Eisen- und Kupferchlorid für die grünen, schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak für die blauen, eine mit Schwefelsäure versetzte Rosentinctur für die rothen Strahlen, und Wasser mit etwas Salpetersäure für das weifse Licht an, indem er das Sonnenlicht durch Schichten dieser Substanzen fallen liefs. Die Resultate fielen häufig sehr ungleich aus, je nachdem er die zu zersetzende Flüssigkeit hermetisch verschlofs oder mit der Luft communiciren liefs.

Auf übermangans. Kali wirkten die Farbenstrahlen in folgender Ordnung mit abnehmender Stärke zersetzend: blau, roth, weifs, grün, gelb. Im blauen Strahl wurde eine gegen die Luft abgeschlossene Lösung in 8 Stunden farblos, während sie bei offenstehendem Gefäfse ihre rothe Farbe beibehielt. Aehnlich war der Unterschied der Wirkung auf Quecksilberoxyd, und auch Quecksilberjodid wurde in verschlossenen Gefäfsen rascher zersetzt, am Leichtesten im Blau, dann im Roth, Weifs, Grün, Gelb mit abnehmender Stärke. Slater bemerkt, dafs das Quecksilberjodid überhaupt bei Weitem nicht so leicht zersetzbar sei, als man gewöhnlich annehme. Die von ihm angewendete Probe hatte bereits 10 Jahre im diffusen Tageslicht gestanden, ohne merkliche Zersetzung.

Die folgenden Substanzen wurden von den verschiedenen Farbenstrahlen in der beigesetzten Ordnung mit abnehmender Stärke zersetzt:

Trockene Jodstärke	blau, roth, weifs, gelb, grün
Quecksilberchlorid	blau, roth, weifs, grün
Quecksilberoxyd	blau, roth, weifs, grün, gelb
Alkoholische Lösung von Blattgrün .	weifs, roth, gelb, grün, blau
Anderthalb-Schwefelcyaneisen . .	weifs, blau, gelb, grün, roth

Die Jodstärke bleichte im feuchten Zustande rascher, als im trockenen, in offenen Gefäfsen schneller, als in ge-

schlossenen Röhren. Das Blattgrün wurde fast in allen Strahlen gleich schnell zersetzt. Die Zersetzung des Quecksilberchlorids schritt um so rascher vor, je concentrirter die Lösung war. Dafs Salze im blauen Lichte ihr Krystallwasser verlieren sollen, fand Slater in keiner Weise bestätigt.

Chemische Wirkungen der verschiedenen Farbenstrahlen.

Bezüglich der Beobachtung von Hunt, dafs saures chroms. Kali mit schwefels. Kupferoxyd im Sonnenschein einen grüngelben Niederschlag giebt, bemerkt Slater, dafs diese Erscheinung in allen Farbenstrahlen, am Vollständigsten in verdünnten Lösungen eintrete, gleichgültig ob die Gefäfse offen oder geschlossen seien. Auch dann bildet sich der Niederschlag, wenn beide Lösungen getrennt vom Lichte bestrahlt und dann im Dunkeln gemischt werden. Hat man die Lösungen aber im Dunkeln sowohl dargestellt als gemischt, so entsteht der Niederschlag nur in der Siedhitze.

Heliochromie.

Wie in früheren Berichten (1) mitgetheilt worden ist, hat E. Becquerel zuerst gezeigt, dafs man eine Silberplatte durch Eintauchen in Chlorwasser so präpariren könne, dafs sie alle Farben des prismatischen Sonnenbildes wiedergiebt, und zwar die eine oder die andere Farbe mit gröfserer Lebhaftigkeit, je nach der Menge des dem Wasser zugesetzten Chlors.

Nièpce de St. Victor (2) hat seine Untersuchungen in diesem Gebiete, der von ihm sogenannten Heliochromie, worüber schon im vorigen Jahre berichtet wurde (3), weiter fortgesetzt, ohne jedoch diese Kunst auf eine wesentlich vollkommenere Stufe fortzuführen. Er fand, dafs die empfindliche Platte die gelbe Farbe am Besten annahm, wenn das Chlorwasser die geringste Menge Chlor enthielt. Roth und Orange dagegen, wenn die Lösung vollständig mit Chlor gesättigt war, oder wenn etwas Kupferchlorid oder Eisen-

(1) Jahresber. f. 1849, 164. — (2) Compt. rend. XXXIV, 215; Instit. 1852, 42; Arch. ph. nat. XIX, 225; Dingl. pol. J. CXXIV, 67; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 177; Sill. Am. J. [2] XV, 272. — (3) Jahresber. f. 1851, 208.

Heliochromie. chlorid zugesetzt wurde. Namentlich ist es die erstere dieser Substanzen, welche die Farben mit gröfserer Lebhaftigkeit hervortreten läfst.

Manche Chlorverbindungen, wie Chlornatrium, Chloraluminium und Chlormagnesium erweisen sich nur dann wirksam, wenn man der Lösung ein Kupfersalz zusetzt, welches letztere für sich allein ebenfalls unwirksam sein würde. Da die in die Lösung getauchte Platte, je nach dem relativen Verhältnifs des Kupfersalzes und der Chlorverbindung, und je nach der absoluten Menge dieser Körper, in einem bestimmten Gewichte Wasser für eine oder die andere Farbe empfänglicher wird, so fand es Nièpce für geeignet, bei allen seinen Versuchen 100 Grm. Kupfervitriol auf 400 Grm. Wasser zu nehmen und die Menge des Chlors oder der Chlorverbindung wechseln zu lassen, je nach der Farbe, welche er vorzugsweise erhalten wollte.

Die Platte wurde für die gleichzeitige Aufnahme aller Farben am Geeignetsten, wenn man diejenigen Mengen von Chlor oder der Chlorverbindungen anwendete, welche die gelben und grünen Strahlen begünstigten, wenn man dem Bad wenigstens 10° Temperatur gab und die Platte 5 Minuten eintauchen liefs. Immerhin fallen jedoch die Farben in diesem Falle weit weniger lebhaft aus, als wenn man nur Eine herrschende Farbe zu erhalten strebt. Will man Indigo und Violett gut darstellen, so erhält man Gelb fast gar nicht. Eine Lösung von 1 Theil Eisenchlorür und 4 Theilen Kupfersalz in 300 Theilen Wasser giebt alle Farben auf weifsem Grunde, aber mit geringer Lebhaftigkeit; eine Mischung von 100 Theilen Chlormagnesium mit 50 Theilen Kupfervitriol giebt sämmtliche Farben mit gröfserer Lebhaftigkeit, aber auf dunklem Grund. Die Chloride von Zink und Zinn lassen der Platte im Verhältnifs zu anderen Chlorverbindungen einen besonders hellen Grund, aber man erhält bei Anwendung geringer Mengen nur Roth und Orange gut, bei Anwendung gröfserer Mengen gehen diese Töne in Violett über.

Heliochromie.

Als einen neuen Beleg für seine im vorjährigen Berichte (1) bereits erwähnte Ansicht, wonach eine Chlorverbindung der Weingeistflamme dieselben Farben ertheilt, zu deren Aufnahme sie eine Silberplatte vorzugsweise disponirt, führt Nièpce an, dafs er einer Weingeistflamme alle Farben vom Gelb bis zum violetten Ende des Spectrums nach einander geben konnte, wenn er zu absolutem Alkohol reine Salzsäure, erst in geringer Menge, dann in immer steigendem Verhältnisse zusetzte. Roth und Orange aber konnte er auf diese Weise nicht erhalten. Ueberhaupt war die Flamme immer nur sehr lichtschwach; Chloräther, holländische Flüssigkeit oder Chlorkohlenstoffe anstatt der Salzsäure dem Alkohol zugesetzt, gaben ihr etwas mehr Stärke.

In einer anderen Mittheilung sagt Nièpce (2), dafs es ihm gelungen sei, neben verschiedenen Farben von Kleidungsstoffen, von künstlichen und natürlichen Blumen, auch Gold und Silber mit ihren Farben und ihrem Metallglanz abzubilden. Die helleren Farben, welche sich dem Weifs nähern, gerathen immer besser, als die dunklen, und es ist durchaus nicht unvortheilhaft, mit einer Kammer zu arbeiten, welche mit weifsem Papier ausgekleidet ist. Am meisten Schwierigkeiten fand Nièpce bei der Darstellung der grünen Farbe des Baumschlags. Um das dunklere Grün darzustellen, durfte er die Platte vor der Lichteinwirkung kaum erwärmen, während zur Abbildung aller übrigen Farben es bekanntlich am vortheilhaftesten ist, die Platte so weit zu erhitzen, dafs sie einen kirschrothen Ton annimmt.

Die folgende Beobachtung, welche Nièpce am Schlusse seiner Abhandlung anführt, scheint ihm für die weitere

(1) Jahresber. f. 1851, 208. — (2) Compt. rend. XXXV, 694 (Bemerk. von Becquerel und Arago, 697); Arch. phys. nat. XXI, 219; Instit. 1852, 359; Dingl. pol. J. CXXVI, 295; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 179.

Heliochromie. Entwickelung der Heliochromie von Wichtigkeit zu sein. Wenn man die Platte nach dem Herausnehmen aus dem Bade trocknet, ohne sie so weit zu erwärmen, dafs sie ihre Färbung ändert, wenn man sie dann, bedeckt mit einem colorirten Bilde, nur kurze Zeit der Einwirkung des Lichtes aussetzt, so haben sich die Farben entweder gar nicht, oder nur einige derselben wenig sichtbar abgebildet. Dennoch sind sie sämmtlich in latentem Zustande vorhanden; denn wischt man die Platten sanft mit einem Baumwollenballen, welcher mit Ammoniak getränkt ist, so dafs man die oberste Schichte des Silberchlorürs wegnimmt, so erscheinen sämmtliche Farben, welche sich auf den dem metallischen Silber zunächst liegenden und nunmehr blofsgelegten Schichten abgebildet hatten.

Die Anwendung des Collodions in der Photographie. Der bedeutendste Fortschritt in der Photographie während des Jahres 1852 besteht in der Anwendung des Collodions zur Anfertigung negativer Bilder. Die von Nièpce eingeführte Anwendung des Albumins liefs bezüglich der Feinheit und Zartheit des Bildes nichts zu wünschen übrig, aber die lange Zeit, welche für die Aussetzung in der dunklen Kammer erfordert wurde, beschränkte die Anwendung dieser Methode auf die Darstellung von Landschaften und architectonischen Gegenständen. Die Anwendung des Collodions durch Bingham (1) hat die Schönheit der Albuminbilder mit einer Empfindlichkeit für das Licht vereinigt, welche die der Daguerre'schen Platten noch übertrifft. Bingham hatte seine Erfindung schon im Jahr 1850 in einer besonderen Brochüre bekannt gemacht; er beschreibt nun die weiter ausgebildete Methode folgendermafsen: Das Collodion mufs aus reiner Schiefsbaumwolle dargestellt werden, welche keine Spur von Schwefelsäure oder Salpetersäure enthält. Es mufs einen solchen Grad von Flüssigkeit besitzen, dafs es sich leicht über die Oberfläche einer

(1) Compt. rend. XXXIV, 725; Dingl. pol. J. CXXV, 28; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 178; J. pr. Chem. LVI, 485.

Glasplatte verbreitet. Ist die Lösung zu dick, so erhält man keine gleichmäfsige Fläche; ist sie zu dünnflüssig, so hat sie keine hinlängliche Empfindlichkeit gegen das Licht. Die Anwendung des Collodions in der Photographie.

Man bringt in ein Glas von 6 Unzen Gehalt 53 Gran Jodammonium, 2 Gran Fluorkalium und 4 bis 5 Tropfen destillirtes Wasser, welche das Jodammonium noch nicht vollständig auflösen dürfen; die vollständige Lösung geschieht erst durch das Collodion, womit man alsdann das Glas füllt. Nachdem man die Mischung mehrmals geschüttelt hat, läfst man sie stehen, bis sie klar und durchsichtig geworden ist; sie hat dann eine blafsgelbe Farbe angenommen, welche nur dann, wenn noch Spuren von Säure im Collodion vorhanden waren, in Folge der Zersetzung von Jodammonium in's Dunkelrothe übergeht.

Etwas weniger rasch, aber mit geringeren Schwierigkeiten verbunden, ist nach Bingham die Ausführung des folgenden Verfahrens:

In das Glas von 6 Unzen Gehalt bringt man 12 Gran Jodkalium und 7 bis 8 Gran Jodsilber, sodann einige Tropfen Wasser, um gerade das Jodkalium aufzulösen, und füllt endlich das Gefäfs mit dem flüssigen Collodion; nachdem man einigemal geschüttelt hat, läfst man die Mischung 2 bis 3 Tage ruhig stehen; sie wird vollkommen durchsichtig und ist von weifser, oder gewöhnlicher von blafsgelber Färbung.

Um die Glasplatte zu präpariren, befestigt man sie auf Gutta-Percha und putzt zuerst mit Ammoniak und Tripel, sodann mit Alkohol und Tripel mittelst Baumwollenballen, und prüft wie gewöhnlich durch Anhauchen. Ist die Platte vollkommen rein, so giefst man das Collodion auf, läfst es, indem man die Platte neigt, über alle Theile derselben sich verbreiten und den Ueberschufs der Flüssigkeit über eine Ecke in das Gefäfs zurücklaufen. Durch mehrmaliges Neigen der Platte in dem einen und anderen Sinne bringt man die streifige Beschaffenheit der flüssigen Schichte zur Ausgleichung. Ehe das Collodion Zeit hat zu trocknen, führt

Die Anwendung des Collodions in der Photographie.

man die Platte mit der präparirten Fläche zu unterst in ein Bad von salpeters. Silber ein, welches aus 40 Gran dieses Salzes auf eine Unze destillirten Wassers besteht. Die Oberfläche benetzt sich nicht sogleich, da der Aether Zeit braucht sich mit dem Wasser zu mischen. Nach etwa einer halben Minute sieht man die Platte sich mit einer gleichförmigen weifslichen Schichte überziehen; alsdann ist es Zeit, sie herauszunehmen und in den Rahmen der dunklen Kammer zu bringen. Bingham empfiehlt, bis zur Lichteinwirkung nicht mehr als höchstens eine Viertelstunde verfliefsen zu lassen; je eher man dazu schreite, um so besser.

Um ein gutes negatives Bild zu erhalten, braucht man bei Anwendung eines Voigtländer'schen Objectivs das Licht nur 3 bis 4 Secunden einwirken zu lassen, also nicht halb so lange als bei einer Daguerre'schen Platte. — Um das Bild zu entwickeln, giefst man möglichst rasch über die Oberfläche der Platte eine Lösung von 2 Theilen Pyrogallussäure und 60 Theilen reiner Essigsäure in 500 Theilen Wasser. Wenn die Lichtwirkung in der dunklen Kammer nicht hinreichend war, so kann man einige Tropfen salpeters. Silberlösung zufügen; gewöhnlich ist diefs aber nicht erforderlich.

Wenn das Bild nach etwa 2 Minuten gut entwickelt ist, wascht man es mit Wasser, fixirt es dann mit einer concentrirten Lösung von unterschwefligs. Natron, wascht abermals mit Wasser und trocknet über der Lampe oder an der Luft. Die äufserst zarte Schichte trocknet hart auf und legt sich wie Albumin fest an das Glas.

Man kann, wie Bingham angiebt, auch unmittelbar positive Bilder erhalten, welche bei gröfserer Kraft und Reinheit als die Daguerreotypen noch den Vorzug haben, von der lästigen Spiegelung frei zu sein. Zu diesem Zwecke mufs die Platte noch weit kürzere Zeit dem Lichte ausgesetzt bleiben, als zur Darstellung eines negativen Bildes. Die Entwickelung geschieht mit der Lösung von Pyrogal-

lussäure, welcher einige Tropfen salpeters. Silberlösung zugesetzt sind.

Die Anwendung des Collodions in der Photographie.

A. Martin (1) theilt ein Verfahren mit, welches unter Anwendung des Collodions eben so sicher als leicht zur directen Darstellung positiver Bilder führen soll : Man bereitet das Collodion, indem man 1 Grm. reiner Schiefsbaumwolle in einer Mischung von 120 Grm. Aether und 60 Grm. Alkohol löst; man setzt alsdann 1 Grm. salpeters. Silber zu, welches in 20 Grm. Alkohol gelöst mittelst Jodammoniums in Jodür umgewandelt ist.

Die Spiegelplatte wird mit einer dünnen Schichte dieser Lösung überzogen und sofort in ein Bad von 120 Theilen destillirten Wassers auf 10 Theile salpeters. Silbers und 6 Theile Salpetersäure eingetaucht. Nachdem die so präparirte Platte einige Secunden der Lichtwirkung in der dunklen Kammer ausgesetzt war, wird sie in ein Bad von schwefels. Eisenoxydul getaucht und sorgfältig abgewaschen. Das bis hierhin negative Bild verwandelt sich alsbald in ein positives, wenn man die Platte in ein Bad, bestehend aus 1 Liter Wasser auf 25 Grm. Cyankalium und 4 Grm. salpeters. Silber eintaucht. Nachdem das Bild nun nochmals gewaschen ist, wird es mit Dextrin überzogen, getrocknet und auf einem Grunde von schwarzem Sammet eingerahmt.

Da die Anwendung des Collodions den Gebrauch der Photographie zur Abbildung mikroscopischer Objecte sehr erleichtert und verbessert hat, die Anhäufung vieler Glasplatten aber in einer Sammlung von Abbildungen mifslich ist, so hat Dallas (2) ein Verfahren beschrieben, um die mit dem Bilde versehene Collodionschichte von den Spiegelplatten abzulösen und auf Papier zu befestigen.

(1) Compt. rend. XXXV, 29; Instit. 1852, 215; J. pr. Chem. LVII, 249; Dingl. pol. J. CXXV, 119; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 176; Pharm. Centr. 1852, 713. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 288.

Lichtbilder auf künstlichem Elfenbein.

Bouet und Mante (1) geben folgende Methode an, Lichtbilder auf Platten von künstlichem Elfenbein darzustellen. Die Platte wird zuvörderst mit sehr feinem Glaspapier abgerieben, um die Oberfläche von Fettigkeit zu befreien und für die Einsaugung der Flüssigkeit geeigneter zu machen. Zunächst erfolgt die Eintauchung in ein Bad von 20 Grm. Salmiak auf 120 Grm. reinen Wassers. Nachdem man die Platte wieder herausgenommen und hat abtropfen lassen, bringt man sie in ein zweites Bad von 40 Grm. salpeters. Silber auf 200 Grm. reinen Wassers. Die ganze Operation wird im Dunkeln vorgenommen und nachdem man getrocknet hat, setzt man die Platte entweder ohne Weiteres, oder auch nach vorhergehendem Poliren mit einem Baumwollenballen, Tripel und Alkohol, dem Lichte aus. Nachdem die Wirkung etwas weiter gegangen ist, als man sie beizubehalten wünscht, nimmt man die Platte heraus, wascht sie und fixirt mit einer Lösung von 20 Grm. unterschwefligs. Natron in 100 Grm. Wasser. Nachdem das Bild auf den rechten Ton zurückgegangen ist, wascht man nochmals und läfst dann die Feuchtigkeit an der Luft abdunsten. Ehe jedoch die Platte völlig trocken geworden ist, prefst man sie zwischen dünne Tafeln von weifsem Holze, damit sie beim völligen Austrocknen ihre ebene Form beibehält.

Photographie überhaupt.

Ein neues photographisches Verfahren beschrieb Müller (2); vermeintliche Verbesserungsvorschläge für die Darstellung von Photographieen auf Papier machte Rochas (3); ein Verfahren, Lichtbilder auf jodirten, mit Chlorschwefel behandelten Silberplatten darzustellen, beschrieb J. Natterer (4). — Eine Zusammenstellung einer grofsen Anzahl neuer photographischer Methoden als Auszug aus dem Journal »*la Lumière*« findet man in Quesneville's *Revue* (5).

(1) Compt. rend. XXXIV, 63; Instit. 1852, 86; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 176. — (2) Chem. Gaz. 1851, Nr. 219; Dingl. pol. J. CXXIII, 313. — (3) Compt. rend. XXXIV, 250. — (4) Dingl. pol. J. CXXV, 25 aus Böttger's pol. Notizblatt, 1852, Nr. 3. — (5) Rev. scientif. industr. [4] I, 170. 249.

Th. du Moncel hat über den dynamischen Magnetismus (1), sowie über den Zusammenhang des statischen und dynamischen Magnetismus mit electrischen Strömen (2) theoretische Studien gemacht, durch welche, soweit die bis jetzt bekannt gewordenen Auszüge seiner Abhandlungen ein Urtheil erlauben, die Wissenschaft weder an Umfang noch an Klarheit gewonnen zu haben scheint. Magnetismus. Theoretisches.

Keine höhere Bedeutung läfst sich einigen neuen, ganz allgemein gehaltenen Untersuchungen von Snow Harris (3) über die Natur und die Gesetze der magnetischen Kraft beimessen.

Hamann (4), Mechaniker in Paris, empfiehlt als Methode, starke Stahlmagnete zu erzeugen, das Magnetisiren des Gufsstahls vor dem Härten. Wie er selbst dieses Verfahren in Anwendung bringt, ist nicht näher angegeben. Er bemerkt nur, dafs ein Stückchen englischen Flachstahls, 50mm lang, 3mm dick, in einem Holzkohlenfeuer bis zum Rothglühen erhitzt, dann mittelst eines kräftigen Magnets aus dem Feuer geholt und sogleich, noch an dem Magnete hängend, abgelöscht, hinlänglich magnetisch geworden sei, um das Zehnfache seines Gewichts zu tragen. Neue Magnetisirungsmethode.

Joule (5) beschreibt einen Electromagneten von folgender Einrichtung: Der Eisenkern besteht aus einer zu einem Halbkreise gebogenen Platte von 1 Zoll Dicke und 22 Zoll Länge. Seine Breite beträgt in der Mitte 12 Zoll, nimmt aber nach beiden Polflächen hin allmälig bis zu 3 Zoll ab. Diese so gestaltete Platte ist in ihrer ganzen Ausdehnung mit Kupferdraht bewickelt, in der Art, dafs die Drahtmasse nach der Mitte hin sich mehr und mehr anhäuft. Joule giebt verschiedene Belege für die bedeutende Kraftentwickelung, deren dieser Magnet fähig ist. Electromagnete. Eigenthümliche Constructionen.

(1) Compt. rend. XXXV, 54; Instit. 1852, 281. — (2) Compt. rend. XXXV, 354; Instit. 1852, 294. — (3) Instit. 1852, 101. — (4) Compt. rend. XXXIV, 478; Pogg. Ann. LXXXV, 464. — (5) Phil. Mag. [4] III, 32.

Electromagnete. Eigenthümliche Constructionen.

Gleichwohl zeigt ein ebenfalls von ihm selbst angestellter Versuch, dafs die beschriebene Anordnung keineswegs die geeignetste ist, um eine im Verhältnisse zum Kostenaufwande möglichst grofse Kraft an den Endflächen zu sammeln. Denn die Wirkung dieses Electromagnets auf eine entfernte Magnetnadel wurde kaum vermindert, als die beiden Pole durch Auflegen eines Eisenstabs von 14 Zoll Länge, 3 Zoll Breite und 1 Zoll Dicke geschlossen wurden.

Niklès (1) hat eine Art von doppelschenkligem Electromagnete ausgeführt, bei welchem der eine Schenkel den andern ganz oder theilweise umschliefst. Der zwischen dem äufseren und inneren Schenkel befindliche hohle Raum ist mit den Windungen ausgefüllt. Es ist klar, dafs bei dieser Anordnung die magnetische Kraft des Stroms auf beide Schenkel zugleich vertheilend einwirkt, dafs also die Drahtmasse des Gewindes in doppeltem Sinne benutzt wird.

Entwickelungszeit des Magnetismus.

Quet (2) hat interessante Versuche angestellt über die Zeit, welche erforderlich ist, um den Magnetismus des weichen Eisens, verhältnifsmäfsig zur Stärke der inducirenden Kraft, vollständig zu entwickeln. Die Enden eines Drahtgewindes, welches einen Kern von weichem Eisen umgab, führten zu dem Multiplicatorgewinde eines empfindlichen Galvanometers, doch so, dafs die dadurch gebildete Drahtleitung nach Willkür augenblicklich geschlossen oder geöffnet werden konnte. Während sie offen stand, ward dem Eisenkern ein Magnet rasch fast bis zur Berührung genähert. Als 5 Secunden später die Drahtverbindung geschlossen wurde, entstand ein starker Ausschlag der Nadel. Ablenkungen in gleichem Sinne, wiewohl stufenweise von abnehmender Stärke, entstanden unter gleichen Bedingungen selbst nach 15, 30, 45, ja sogar nach 60 Secunden. Während dieser ganzen Zeit waren also die Eisentheile noch in Bewegung, weil sonst die Erzeugung dieser Inductionsströme ganz unmöglich gewesen wäre.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 399; Instit. 1852, 396; Arch. ph. nat. XXIII, 82; Sill. Am. J. [2] XV, 104. 380. — (2) Compt. rend. XXXV, 749.

Ein ähnliches Verhalten zeigte sich, wenn der genäherte Magnet plötzlich wieder entfernt wurde, nur war, wie natürlich, die Richtung der inducirten Ströme jetzt die entgegengesetzte der vorhergehenden.

Abhängigkeit von der Größe der Scheidungskraft.

Gelegentlich einer Untersuchung über den Zusammenhang des Diamagnetismus mit dem Magnetismus und der Electricität hat W. Weber die Frage über die Abhängigkeit des in dünnen Eisendrähten durch electrische Ströme entwickelten Magnetismus von der Stromstärke einer auf sehr feine Messungen gegründeten Prüfung unterworfen (1). Er wählte zu diesen Versuchen einen Eisenstab von nur 3,66 Millimeter Dicke bei 100,2 Millimeter Länge und 8,19 Grm. Gewicht. Derselbe wurde in eine Spirale geschoben, welche bedeutend länger als er selbst war und ihn eng umschloſs. Man konnte so mit Sicherheit annehmen, daſs beim Eintritte des Stroms in die Windungen alle Theile dieses dünnen Eisenkerns einer ganz gleichen Scheidungskraft unterlagen. Der erzeugte Magnetismus wurde durch die von ihm aus der Ferne hervorgebrachte Ablenkung eines kleinen Spiegelmagnetometers gemessen. Die einzige Schwierigkeit bei dieser Meſsmethode besteht in der gehörigen Sonderung der vom Eisenmagnetismus und der von dem galvanischen Strom gemachten Wirkungen, indem die letzteren bei Anwendung dünner Stäbe gewöhnlich bedeutend gröſser ausfallen, als die ersteren. Diese Schwierigkeit hat aber Weber dadurch zu umgehen gewuſst, daſs er den Spiraldraht mit noch zwei gröſseren Windungen in Verbindung setzte, durch welche der Strom in entgegengesetzter Richtung lief und die in passendem Abstande von dem Magnetometer so aufgestellt waren, daſs sie die Wirkung des Schraubendrahts auf die entfernte Nadel gerade aufhoben. Die ganze am Magnetometer beobachtete Wirkung rührte dann bloſs von dem Eisenmagnetis-

(1) Abhandl. d. Königl. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1852, 566; Pogg. Ann. LXXXVII, 183.

Abhängigkeit von der Größe der Scheidungskraft.

mus her. Auf diesem Wege hat nun Weber die früheren Beobachtungen von Müller, Feilitzsch (1) und Joule (2) bestätigt, und auf überzeugende Weise dargethan, dafs, allgemein gesprochen, der Eisenmagnetismus keineswegs der Gröfse der Scheidungskraft proportional ist, sondern mehr und mehr sich einem Maximum, einem Sättigungspunkte nähert. Denn es ist wohl einleuchtend, dafs dasjenige, was in dieser Beziehung für einen Eisendraht richtig ist, im Allgemeinen auch für Eisenkerne von jeder Dicke sich bewähren müfste, wenn man zu ihrer Magnetisirung Scheidungskräfte von hinlänglicher Stärke zur Verfügung hätte. Uebrigens steht dieser Satz, und diefs ist für die praktische Benutzung der Frage von der gröfsten Wichtigkeit, keineswegs im Widerspruche mit dem von Lenz und Jacobi entdeckten und von Buff und Zamminer bestätigten Gesetze der Proportionalität, in so fern man sich nur innerhalb der ziemlich weit gesteckten Grenzen der von jenen Physikern verwendeten Eisenstäbe und magnetisch zersetzenden Kräfte hält.

Koosen (3) hat die Abweichung der Magnetisirung des Eisens von der Proportionalität mit der Stromstärke ebenfalls zum Gegenstande einer Untersuchung gemacht. Sein Verfahren hat einige Aehnlichkeit mit dem vorherbeschriebenen. Er stellt nämlich die Tangentenbussole, welche zur Messung der Stromstärke dienen soll, sehr nahe an der Spirale auf, die den Eisenstab enthält, so dafs der Magnetismus des Electromagnets gleichzeitig mit dem durch den Ring der Bussole laufenden Strom auf die Magnetnadel einwirken mufs, leitet jedoch den Strom in solcher Richtung, dafs beide Wirkungen einander entgegengesetzt sind. Es hängt also jetzt nur von der richtigen Stellung des Electromagnets ab, um beide Wirkungen auf die Nadel einander gleich zu machen, d. h. es dahin zu bringen, dafs

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 207. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 280. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 159.

die Nadel in ihre natürliche Ruhelage zurückkehrt. Hat man nun diese Stellung für eine gewisse Stromstärke aufgefunden, so darf sich dieselbe, wenn der Magnetismus der Scheidungskraft wirklich proportional ist, für andere Stromstärken nicht verändern. So ergab es sich nun auch in der That bei einem aus sehr weichem Eisen geschmiedeten Stab von 1 Zoll Durchmesser. Bei dünneren Stäben dagegen, insbesondere bei einem Eisendraht von 1 Linie Durchmesser, zeigten sich Abweichungen im Sinne einer allmäligen Annäherung an den magnetischen Sättigungspunkt. Abhängigkeit von der Gröſse der Scheidungskraft.

Nach Joule's (1) Beobachtungen wurde eine bedeutende Abweichung von der Proportionalität selbst schon bei einem Eisenstab von 1 Zoll Dicke und 3 Zoll Breite bemerklich, wenn derselbe gleichzeitig den beiden Polen eines kräftigen Electromagnets bis auf $\frac{1}{4}$ Zoll Entfernung genähert wurde. Die Stärke der Anziehung hätte nämlich unter Umständen verhältniſsmäſsig mit dem Quadrat der Stromstärke zunehmen müssen. Die wirkliche Zunahme war aber viel geringer.

Die Tragkraft hufeisenförmiger Electromagnete ist neuerdings von Dub (2) untersucht worden. Er hält für wahrscheinlich, daſs die unbefriedigenden Resultate, welche frühere Beobachter erhielten (3), hauptsächlich darin ihren Grund haben, daſs sie die Anker in unmittelbare Berührung mit den Magnetpolen brachten und wohl auch Eisenstäbe von zu geringer Dicke anwendeten. Mit Rücksicht hierauf benutzte er keine Hufeisen unter $\frac{1}{2}$ Zoll Dicke der Schenkel und brachte, um die unmittelbare Berührung zu verhindern, zwischen Polflächen und Anker ein Stück sehr starkes und glattes Papier, sogenanntes Bristolpapier. Die Hufeisen, deren Schenkel 4 bis 12 Zoll Länge und $\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll Durchmesser hatten, waren ihrer ganzen Länge nach Tragkraft der Electromagnete.

(1) Phil. Mag. [4] III, 84. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 542. — (3) Vgl. Pogg. Ann. XLVII, 411; Jahresber. f. 1850, 202; f. 1851, 225.

Tragkraft der Electromagnete.

mit Draht umwickelt, und standen mit den Polen nach Oben. Die Anker waren cylindrisch gedrehte Eisenstäbe, in der Mitte ihrer Länge mit einem Haken versehen, der beim Auflegen des Ankers so gerichtet werden mufs, dafs er sich in genau gleicher Entfernung von beiden Polflächen befindet. Das Abreifsen geschah mittelst eines Hebels, auf dem sich ein Laufgewicht verschieben liefs. Es ergab sich nun unter diesen Umständen, dafs die Tragkraft, ganz so wie diejenige eines einfachen Magnetpols, fast genau wie das Quadrat der Stromstärke zunahm.

Nur das dünnste Hufeisen von $1/2$ Zoll Dicke machte eine Ausnahme. Dieses zeigte nämlich bei den gröfseren Stromstärken eine etwas langsamere Zunahme der Anziehung, als das erwähnte Gesetz verlangt.

Wenn die das ganze Hufeisen bedeckende Spirale aus zweien neben einander laufenden Drähten bestand, so dafs der Strom entweder nur durch den einen, oder auch durch beide, hintereinander zu einem einzigen Drahte von doppelter Länge verbunden, geleitet werden konnte, stand die Tragkraft im zusammengesetzten Verhältnisse zum Quadrate der Stromstärke mit dem Quadrate der Windungszahl. Denn die doppelte Anzahl Windungen bei einfacher Stromstärke war bei dieser Anordnung offenbar dasselbe, wie die doppelte Stromstärke bei unveränderter Windungszahl.

Hieraus folgt jedoch keineswegs, dafs die Tragkraft auf Abstand sich allgemein wie das Quadrat der Stromstärke multiplicirt mit dem Quadrate der Windungszahl verhalte. Letzteres ist sogar in der That nicht der Fall.

Wirkung in die Ferne.

Bei einer Vergleichung über die Stärke des Magnetismus, welchen der galvanische Strom im weichen Eisen hervorruft, mit dem, der unter gleichen Umständen im Stahl und Gufseisen erzeugt wird, fand J. Müller (1), dafs bei den von ihm gewählten Stäben (16,7 Centimeter lang, 6 Millimeter dick) der Magnetismus des ausgeglühten, sowie

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 157.

Wirkung in die Ferne.

des nach dem Härten bis zum Dunkelblau angelassenen Gufsstahls dem des Eisens ziemlich nahe kam. Der harte Stahl blieb dagegen weit zurück, und das Gufseisen zeigte ein noch weniger günstiges Verhältnifs. Natürlicher Weise gelten diese Resultate nur für die gewählten Stromstärken und Dimensionen der Stäbe. Für die Gröfse der ersteren läfst sich aus der Abhandlung ein genauer Anhalt nicht entnehmen.

Erdmagnetismus.

Sabine (1) hat neue Mittheilungen gemacht über die schon seit dem Jahre 1843 regelmäfsig von Stunde zu Stunde angestellten magnetischen Beobachtungen zu Toronto und Hobarton. Die jetzt bekannt gewordenen Beobachtungen aus den Jahren 1846, 1847 und 1848 bestätigen die Annahme, welche Sabine aus den Resultaten der drei vorhergehenden Jahre gefolgert hatte, dafs nämlich die Störungen in den täglichen Variationen der Declination gewisse Perioden einhalten (2).

Aus der Vergleichung der Anzahl und Stärke der Störungen ergab sich von Jahr zu Jahr eine allmälige Zunahme sowohl der einen wie der andern. Nur das Jahr 1845 machte eine Ausnahme. In dem Zeitraume von 1846 bis 1848 kam im Mittel in Hobarton auf 9,43, in Toronto auf 10,55 Beobachtungen eine Störung.

Auch der mittlere Spielraum der täglichen Variationen der Declination zeigte in den 6 Jahren ein allmäliges Anwachsen, und zwar in Toronto von 8',90 im Jahre 1843 bis zu 12',04 im Jahre 1848; in Hobarton von 7',66 bis zu 11',43. Diese an fast entgegengesetzten Punkten der Erde gemachten, im Wesentlichen übereinstimmenden Erfahrungen bilden eine sehr merkwürdige Bestätigung der zuerst von Lamont gemachten Wahrnehmung, dafs die Gröfsen der Declinationsvariationen periodisch zu- und abnehmen (3). In München war während derselben Jahre

(1) Phil. Mag. [4] IV, 232; Instit. 1852, 398. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 231. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 230.

Erdmagnetismus.

eine progressive Zunahme von 7',82 bis zu 11',15 bemerkt worden.

Lamont (1) hat neuerdings gefunden, dafs die Gröfsen der Schwankungen der Horizontalintensität einem ähnlichen periodischen Wechsel unterworfen sind. Zu demselben Resultate ist Reslhuber (2) durch magnetische Beobachtungen geleitet worden, welche in Kremsmünster seit dem Jahre 1839 in ununterbrochener Reihe zu bestimmten Tagesstunden angestellt worden sind. Auch bestätigt derselbe die 10jährige Periode in dem Wechsel der Variationen.

Nach Beobachtungen Quetelet's (3) hat sich die Declination der Magnetnadel zu Brüssel seit dem Jahre 1827 bis 1852 von 22°28',8 bis zu 20°18',2 vermindert. Die Inclination hat in demselben Zeitraume von 25 Jahren von 68°56',5 auf 67°48',6 abgenommen.

Am 15., 16. und 17. Juli 1851, d. h. den Tag vor, während und nach der Sonnenfinsternifs, sind an vielen Punkten des Russischen Reichs magnetische Beobachtungen angestellt worden, welche Kupffer (4) gesammelt und verglichen hat. Sie boten nicht das geringste Aufsergewöhnliche dar.

Diamagnetismus. Magnetisches Verhalten der Elemente.

Zantedeschi (5) hat einen Bericht über die neueren Forschungen im Gebiete des Diamagnetismus gegeben, aus welchem wir nur die folgenden Angaben über das magnetische Verhalten der Elemente entnehmen :

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 88; Phil. Mag. [4] IV, 145; Arch. ph. nat. XXI, 130; Instit. 1852, 328. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 412; Phil. Mag. [4] IV, 219; Arch. ph. nat. XXI, 312. — (3) Instit. 1852, 275; Pogg. Ann. LXXXVIII, 570. — (4) Petersb. Acad. Bull. X, 351. — (5) Giornale Fisico-Chimico italiano del 1852.

Magnetische Elemente :

Sauerstoff	Palladium
Eisen	Titan
Nickel	Cerium
Kobalt	Selen (Pogg. diam.)
Kupfer (Far. diam.) (1)	Silber (Far. diam.)
Osmium	Cadmium (Far. diam.)
Iridium (Far. diam.)	Zinn (Far. diam.)
Rhodium (Far. diam.)	Gold (Far. diam.)
Uran (Far. diam.)	Beryllium
Mangan	Lanthan
Chrom	Yttrium
Zink (Far. diam.)	Silicium
Arsen (Far. diam.)	Aluminium
Platin	

Diamagnetische Elemente :

Wasserstoff	Zirkonium
Kohlenstoff	Baryum
Stickstoff	Strontium
Schwefel	Molybdän
Phosphor	Wolfram
Jod	Quecksilber
Brom	Blei
Chlor	Tellur
Bor	Tantal
Natrium	Magnesium
Kalium	Calcium
Antimon	Niobium
Wismuth	Pelopium

Beziehung zur Farbe der Körper.

R. Adie (2) glaubt, trotz vielfacher von ihm selbst aufgefundener Ausnahmen, immer noch an einen Zusammenhang zwischen der Farbe und der magnetischen Natur der Körper. Die magnetischen Substanzen sollen im Allgemeinen mehr von dunkler, die diamagnetischen von heller Färbung sein.

Verhalten magnetischer Körper in hoher Temperatur und bei starkem Drucke.

Matteucci (3) hat eine Untersuchung angestellt über die Aenderung der magnetischen Kraft verschiedener Körper in sehr hoher Temperatur und unter starkem Druck. Der erstere Umstand wirkte schwächend (der Magnetismus des Eisens bei seinem Schmelzpunkt soll 15 Millionenmal geringer sein), der letztere verstärkend. Auch mit der Untersuchung der Beziehungen zwischen dem magnetischen Verhalten einer Verbindung und demjenigen ihrer Bestandtheile hat Matteucci sich beschäftigt.

Gesetz der diamagnetischen Abstofsung.

Joule (4) hat, indem er zwischen den beiden Polen eines Electromagneten einen Wismuthcylinder an einem Seidefaden aufgehangen schwingen liefs und successive die Stromkraft verstärkte, das von E. Becquerel (5) und Tyndall (6) auf verschiedenen Wegen bereits festgestellte

(1) Dieser Zusatz bedeutet, dafs Faraday den Körper als einen diamagnetischen bestimmt hat. — (2) Phil. Mag. [4] IV, 451; vgl. Jahresber. f. 1851, 239. — (3) Instit. 1852, 380. — (4) Phil. Mag. [4] III, 34. — (5) Jahresber. f. 1850, 219. — (6) Jahresber. f. 1851, 259.

Gesetz bestätigt, dafs die diamagnetische Repulsion sich dem Quadrat der Stromkraft proportional verhält.

Magnetische Kraftlinien.

In der 28. Reihe seiner Experimentaluntersuchungen hat Faraday (1) sich die Aufgabe gestellt, die Vertheilung der von ihm sogenannten magnetischen Kraftlinien an einzelnen Magnetstäben oder in irgend einem mit magnetischer Kraft begabten Felde durch die inducirende Wirkung auf einen metallischen Leiter zu prüfen, welcher mit einem Galvanometer einen geschlossenen Kreis bildete. Er zeigt, wie der inducirte Strom, wenn der Leiter rechtwinklig gegen seine eigene Länge und gegen die Richtung der Kraftlinien bewegt werde, der Anzahl der von dem Leiter durchschnittenen Kraftlinien und der Geschwindigkeit der Bewegung direct, dem Leitungswiderstande aber umgekehrt proportional sei, und bemerkt, dafs diese Prüfungsart den Vorzug habe, auch noch in einem magnetischen Felde von durchaus gleicher Intensität anwendbar zu sein, wo eine Prüfungsnadel keine Dienste mehr leiste.

Die meisten Resultate, welche Faraday erhielt, indem er Magnetstäbe in der Nähe eines mit dem Galvanometer verbundenen Leitungsdrahts, oder diesen Draht in der Nähe ruhender Magnetstäbe, oder endlich beide vereint rotiren liefs, oder indem er Metallscheiben, deren Mittelpunkt und Rand von Leitungsdrähten berührt wurden, zwischen den beiden Armen eines Hufeisenmagneten sich drehen liefs, dürften aus den bekannten Inductionsgesetzen, verbunden mit der Anwendung des Ohm'schen Gesetzes, ohne Schwierigkeit sich vorhersehen lassen. Neu ist dagegen die Auffassung dieser Thatsachen Behufs der Darlegung des Verlaufs der magnetischen Kraftlinien. Faraday schliefst aus zahlreichen interessanten Experimenten, welche im Einzelnen wiederzugeben der Raum nicht gestattet, dafs die Kraftlinien, welche am Dichtesten von dem Pole eines Magnetstabes

(1) Phil. Trans. 1852, Part I; im Ausz. Phil. Mag. [4] III, 67; Instit. 1852, 142; Arch. ph. nat. XIX, 54; Pogg. Ann. Ergänzungsb. III, 585.

ausgehen, sich über den Aequator hinziehen und nach dem entgegengesetzten Pole verlaufen, auch im Innern des Magneten zu geschlossenen Curven sich fortsetzen. — Jedesmal, wenn ein Leiter in der Richtung einer Kraftlinie selbst bewegt wurde, trat nicht die mindeste inducirende Wirkung ein, so z. B. wenn die Ebene der rotirenden Scheibe in die axiale Richtung eines Hufeisenmagneten gebracht wurde; die stärkste Wirkung beobachtete Faraday immer dann, wenn der bewegte Leiter die Kraftlinien rechtwinklig schnitt. — Folgende Messungen der Ablenkungen am Galvanometer, welche mit ganz gleichgestalteten Drähten unter gleicher Inductionseinwirkung erhalten wurden, können als relative Werthe der electrischen Leitfähigkeit dienen : Magnetische Kraftlinien.

			Erste Reihe	Zweite Reihe
Kupfer	63°,0	Zinn	19°,1	37°,1
Silber	61°,9	Eisen	18°,0	34°,8
Zink	31°,5	Platin	16°,9	—
		Blei	12°,1	25°,4

In der 29. Reihe seiner Experimentaluntersuchungen, welche uns nur auszugsweise vorliegt, hat Faraday (1) den inducirenden Einfluſs der Kraftlinien des Erdmagnetismus untersucht. Er lieſs Kupferdrähte, welche zu Quadraten oder Rechtecken von verschiedenem Flächeninhalt umgebogen waren, um eine Axe rotiren, welche rechtwinklig gegen die Resultante des Erdmagnetismus stand, und sorgte durch gehörig angebrachte Commutation dafür, daſs die bei einer Drehung entstehenden Ströme im Galvanometer in einerlei Sinn umliefen. Die Wirkung war der Fläche der Quadrate oder der Rechtecke, also der Menge der von ihnen durchschnittenen Kraftlinien proportional. Die Versuche mit Drähten von verschiedener Dicke, und mit Rechtecken von verschiedener Windungszahl fallen unter das Ohm'sche Gesetz und bedürfen daher hier keiner ausführlicheren Erwähnung.

(1) Phil. Mag. [4] III, 309; Instit. 1852, 209; Arch. ph. nat. XX, 141; Pogg. Ann. Ergänzungsb. III, 542.

Magnetische Kraftlinien.

Die Versuche, welche Faraday hierauf mittelst seiner Inductionsschleifen über die Einwirkung anstellte, welche die Kraftlinien eines Magneten bei Annäherung durch andere Magnete erleiden, führten ihn zu Schlüssen, welche er in folgenden Worten ausdrückt: »Bei vollkommen harten, unveränderlichen Magneten gehen die Kraftlinien verschiedener vortheilhaft gegeneinander gelegter Stäbe zusammen, so dafs durch diese Vereinigung eine Vermehrung ihrer Totalkraft nicht entsteht; die Querschnitte zwischen den verbundenen Polen geben die nämliche Kraftsumme, wie die Querschnitte durch die Kraftlinien der einzelnen Stäbe; weder die äufsere, noch die innere Kraft des Magneten ist vermehrt. Die Vermehrung der magnetischen Einwirkung auf ein Stück weichen Eisens oder eine Nadel, welche zwischen zwei entgegengesetzten Polen angebracht sind, schreibt sich von einer Verdichtung der vorher lichter geordneten Kraftlinien und nicht daher, dafs die Kraftlinien des einen Magneten zu denjenigen des anderen hinzugetreten sind. Eine Kraftlinie wird nicht dadurch stärker, dafs sie mit der Kraftlinie eines anderen Magneten zusammentritt. Somit besteht in dieser, wie in anderen Beziehungen eine vollkommene Analogie zwischen einem Magneten und der Volta'schen Säule.« Diese Schlüsse sind an sich merkwürdig und interessant genug, um zum Studium der sie begründenden Experimente aufzufordern, deren Beschreibung wir hier nicht wiedergeben konnten.

In einer weiteren Arbeit (1) vertheidigt Faraday, wenn auch nicht als förmliche Behauptung, die Annahme magnetischer Kraftlinien, nicht nur als eine abstracte Vorstellung, sondern als den realen physikalischen Hergang der Ausbreitung magnetischer Kraft. Es kann uns nicht zukommen, über den Werth einer Ansicht abzuurtheilen, welche von einem so genialen Forscher aufgestellt wird. Nur so viel erlauben wir uns zu bemerken, dafs keine Thatsache ange-

(1) Phil. Mag. [4] III, 401.

führt wird, deren Verständnifs nach den seither auf die magnetischen Kräfte angewendeten Begriffen nicht wenigstens mit gleicher Leichtigkeit erfolgte, so dafs der Uebergang zu einer neuen Vorstellungsweise mehr noch als eine Sache der Vorliebe, denn von der Nothwendigkeit geboten erscheint. Faraday nimmt an, dafs das den Magneten umgebende Medium die magnetische Kraft in der That in krummen Linien leite, ähnlich wie die Kraft einer in Wasser versenkten galvanischen Batterie, oder eines in Wasser sich entladenden electrischen Fisches in unzähligen Bahnen von einem Pole zum anderen überströme. Auch der leere Raum, welchen Faraday bezüglich seiner magnetischen Eigenschaften auf die Grenze zwischen die diamagnetischen und paramagnetischen Körper stellt, leitet die magnetische Kraft. Wie die diamagnetischen Körper als schlechtere Leiter die Kraftlinien eines magnetischen Feldes nach der Ansicht des genannten Forschers verdünnen, die magnetischen dagegen jene Linien in ihrer Masse verdichten sollen, ist bereits im vorjährigen Berichte (1) erörtert. Magnetische Kraftlinien.

Faraday bespricht alle Klassen magnetischer, magnetelectrischer und electromagnetischer Erscheinungen von dem Standpunkte seiner neuen Theorie. Dafs electrische Kraftlinien (Ströme) nach Ampère's und Davy's Entdeckung stets das Bestreben hätten, sich zu verlängern, dagegen parallel und in einerlei Sinn nebeneinander geordneten magnetischen Kraftlinien das Bestreben seitlicher Abstofsung innewohne, erkenne man als Wirkungen in gleicher Richtung, wenn man bedenke, dafs jene beiden Klassen von Kraftlinien rechtwinklig gegeneinander geordnet seien. Da in einem Kupferdraht, welcher in der Nähe eines Magneten bewegt wird, bei geschlossenem Kreise ein Strom entsteht, so glaubt Faraday, es müsse zwischen dem Magneten und dem Drahte, schon vor der Bewegung, oder zwischen dem Magneten und dem nicht zum Kreise ge-

(1) Jahresber. f. 1851, 258 f.

schlossenen Drahte eine Beziehung bestehen, welche er mit dem Namen des electrotonischen Zustandes belegt.

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

Die Lehre vom Diamagnetismus ist im Jahre 1852 zwar nicht durch eigentlich neue Thatsachen bereichert, dagegen aber durch eine ausgezeichnete Untersuchung W. Weber's (1) dem provisorischen Stadium, in welchem sich diese Lehre in mancher Beziehung noch befand, entrückt und den übrigen Disciplinen des Magnetismus und der Electricität würdig an die Seite gestellt worden. Weber hat die diamagnetische Polarität, deren Existenz namentlich Faraday (2) in den letzten Jahren bestritten hatte, aufser Zweifel gestellt und mit gleicher Sicherheit die Existenz diamagnetischer Inductionsströme nachgewiesen. Beide Wirkungen fand er denen des Eisenmagnetismus entgegengesetzt und, indem er eine gemeinsame Theorie dieser Erscheinungen aufzustellen versuchte, gelangte er zu dem Schlusse, dafs die Annahme geschiedener, oder ins Uebestimmte scheidbarer magnetischer Flüssigkeiten in den magnetischen und diamagnetischen Körpern aufzugeben und die Ampère'sche Hypothese der Molecularströme, als die zur Erklärung *aller* bekannten magnetischen Phänomene allein ausreichende, fortan rückhaltlos anzunehmen sei. Das hohe Interesse, welches die Weber'sche Arbeit in den gedachten Beziehungen bietet, wird noch vermehrt durch die genauen Mafsbestimmungen, mittelst deren der genannte Forscher die magnetischen und diamagnetischen Kräfte mit einander verglichen hat.

Um die Wirkung eines Electrodiamagnets auf eine Magnetnadel zu beobachten, wandte Weber ein kleines, nach der Gaufs'schen Methode mit Spiegel, Fernrohr und

(1) Abhandl. der mathem.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Acad. d. Wissensch. Bd. I, 483. Auch besonders unter dem Titel: Electrodynam. Mafsbestimmungen, insbesondere über Diamagnetismus. Im Auszuge des Verfassers: Pogg. Ann. LXXXVII, 145; in weiterem Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 180. — (2) Jahresber. f. 1850, 221.

Scale versehenes Magnetometer an, mit Hülfe dessen noch Ablenkungen von einzelnen Bogenminuten beobachtet werden konnten. Die Empfindlichkeit der 1 Decimeter langen Nadel war durch einen im Meridian aufgestellten Magnetstab bedeutend erhöht. Mittelst eines Dämpfers konnte eine Abnahme der Schwingungsbogen im Verhältnifs von 3 : 2 bewirkt werden. Der Electrodiamagnet bestand aus zwei gleichen Wismuthcylindern, 92 Millimeter lang, 16 Millimeter dick, zusammen 343,5 Grm. schwer. Sie waren an einem Querstäbchen in 100 Millimeter Abstand von einander so aufgehängt, dafs sie gleichzeitig in zwei vertical stehende Kupferspiralen eingesenkt und darin um ihre ganze Länge verschoben werden konnten, ohne auch nur theilweise die Spirale zu verlassen. Die Drähte bildeten die 190 Millimeter langen Spiralen in 4 Lagen, jede zu 146 Umwindungen, und waren so verbunden, dafs der von 6 Grove'schen Bechern ausgehende Strom die beiden Spiralen in entgegengesetztem Sinne durchlief, also an und für sich keine Wirkung auf die zwischen beiden Spiralen in ihrer halben Höhe aufgehangene Magnetometernadel äufsern konnte. Die Ablenkung, welche das gerade, auf die Verbindungslinie der Axen beider Spiralen fallende Südende jener Nadel erlitt, wenn der Strom in Gang gesetzt wurde, konnte daher nur von den Wismuthcylindern herrühren, welche in Electrodiamagnete verwandelt wurden. Diese Cylinder wurden abwechselnd so gehoben und gesenkt, dafs zuerst ihr unteres, dann ihr oberes Ende in gleiche Höhe mit der Magnetometernadel kam, und da sie immer ganz von der Spirale umschlossen blieben, konnte weder eine Aenderung in der Stärke ihres Diamagnetismus, noch konnten die von Faraday in der angeführten Abhandlung ausführlich betrachteten Inductionswirkungen eintreten. Mit der Hebung und Senkung der Wismuthcylinder wechselte jedesmal der Sinn der auf die Nadel wirkenden Kraft, und es konnte der Tact der Bewegung in der Art der Schwingungsdauer der Nadel ange-

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

pafst werden, dafs die Wirkungen sich bis zu einem durch die Dämpfung bedingten Grenzwerthe summirten. Dieser Grenzwerth, welcher sich aus allen nach einander beobachteten Schwingungsbogen bei bekannter Dämpfung mit grofser Schärfe berechnen läfst, ist ein Mafs der Stärke des Electrodiamagnetismus der Wismuthstäbe.

Der Grenzwerth ergab sich im Mittel aus fünf, von verschiedenen Beobachtern angestellten Versuchsreihen = — 50,9 Scalentheile, und daraus berechnet Weber mit Hülfe der in seiner früheren Abhandlung über electrodynamische Mafsbestimmungen (1) aufgestellten Formel die der Gleichgewichtslage entsprechende Ablenkung der Nadel E = — 5,17 Scalentheile.

Zur Vergleichung wurde nun ein einzelnes Eisenstäbchen, von gleicher Länge mit den Wismuthcylindern, aber von nur 5,8 Milligrm. Gewicht, in eine Spirale eingesenkt und die einfache Ablenkung beobachtet. Sie war, unter sonst gleichen Umständen, stets derjenigen des Wismuths entgegengerichtet und betrug im Mittel + 128,4 Scalentheile. Eine dem Eisenmagnetismus entgegengesetzte und zwar dauernde (nicht blofs auf einem Inductionsstofse beruhende) Polarität diamagnetischer Körper ist hiermit unzweifelhaft dargethan und, reducirt auf gleiche Massen, erweist sich der Diamagnetismus des Wismuths 1·470·000 mal schwächer, als der Magnetismus des Eisens.

Weber hat den beschriebenen electrodiamagnetischen Mefsapparat, ohne seiner Empfindlichkeit Eintrag zu thun, noch dadurch vereinfacht, dafs er die Nadel hufeisenförmig bog und somit eine gleiche Wirkung mit nur Einer, zwischen den Polenden aufgestellten Spirale erreichen konnte.

Die Induction diamagnetelectrischer Ströme ist zwar schon vor mehreren Jahren von Weber (2) nachgewiesen worden; der neue Apparat aber, welchen er in der vorlie-

(1) Abhandl. der Sächs. Gesellsch. der Wissensch. Bd. I, 348. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 262.

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

genden Untersuchung angewendet hat, gab nicht nur eine kräftigere, deutlicher zu beobachtende Wirkung, sondern gestattete zugleich exacte Messung. — Ein Wismuthcylinder von 186 Millimeter Länge und 339,3 Grm. Gewicht wurde mittelst einer Hebel- und Kurbelvorrichtung innerhalb einer Inductionsspirale von 383 Millimeter Länge (bestehend aus 3 Lagen von 1 Millimeter dickem Kupferdraht, jede Lage zu 294 Umwindungen) hin- und herbewegt, während eine weitere um jene erstere gewundene Spirale (383 Millimeter lang, 8 Lagen von 2,3 Millimeter dickem Kupferdraht, jede Lage zu 120 Windungen) den Wismuthcylinder in einen Electrodiamagneten verwandelte, mittelst eines Stromes, welcher von 8 Bunsen'schen Kohlenzinkbechern ausging. Wenn der Wismuthcylinder von der Mitte nach dem einen Ende der Spirale bewegt wird, so würde die von seinem nördlichen Ende in der einen Hälfte derselben ausgeübte Wirkung der von seinem südlichen Ende in der andern Hälfte ausgeübten gerade entgegengesetzt sein, wenn die Windungen der Spirale durchaus in einerlei Sinn liefen. Weber liefs die Windungen der einen Hälfte in entgegengesetztem Sinne gehen, wie die der andern, und erhielt somit eine Summirung jener beiden Wirkungen. Zugleich ist hierdurch der Zweck erreicht, dafs etwaige Aenderungen in der Stärke des in der äufsern Spirale umlaufenden Stromes keine inducirende Wirkungen auf die innere Spirale äufsern konnten; übrigens wurde die Stromstärke an einer zweckmäfsig aufgestellten Boussole controlirt. — Da bei dem Hin- und Hergang des Wismuthcylinders entgegengesetzte Ströme inducirt werden, so mufste mit der Kurbelbewegung zugleich ein rotirender Commutator verbunden werden, um diese abwechselnden Ströme in einerlei Richtung durch das Magnetometer zu leiten. Ein Hülfscommutator diente endlich, diese Stromrichtung nach Belieben umzukehren. Weber bemerkt noch, dafs er es vorgezogen habe, die Induction mehr durch die Beschleunigung der Drehungen des Ra-

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

des, als durch Vergröfserung der Bahn des Wismuthcylinders zu verstärken, um sicher zu sein, dafs nicht der Diamagnetismus des Wismuthcylinders während der Bewegung geändert oder in ihm als Leiter ein Strom inducirt werde. Ferner habe er die am rotirenden Commutator auftretenden thermomagnetischen Ströme dadurch geschwächt, dafs er nur gleiche Metalle aneinander reiben liefs; den Rest dieser Ströme habe er in Rechnung genommen, nach einer vorläufigen Bestimmung, bei welcher der Apparat ohne den Wismuthcylinder in Bewegung gesetzt wurde.

Das Magnetometer war in hinreichendem Abstande und in solcher Orientirung aufgestellt, um keine unmittelbare Einwirkung von dem Strome der galvanischen Säule zu erfahren. Die Richtkraft der 20 Millimeter langen Nadel war durch einen compensirenden Magnetstab sehr geschwächt.

Geschah die Drehung der Kurbel tactmäfsig nach dem Schlage einer Pendeluhr, so durchlief der Wismuthstab in jeder Secunde seine Bahn 10,58mal. So lange der Hülfscommutator eine bestimmte Stellung beibehielt, wurde die Nadel nach Einer Seite hingetrieben; durch richtig abgemessenes Wechseln jenes Commutators konnte man die Ablenkung der Nadel bis zu einem von der Dämpfung abhängigen Grenzwerth multipliciren. Er betrug bei Anwendung des Wismuthcylinders von 339,3 Grm. Gewicht im Mittel aus mehreren Beobachtungsreihen + 12,644 Scalentheile. Die Ablenkung durch die Induction eines Eisenstabes von nur 790,9 Milligrm. Gewicht war erheblich stärker, so dafs es zweckmäfsig war, nur immer Einen Inductionsstofs anzuwenden, wenn die Nadel gerade durch die Ruhelage ging. Der erreichte Grenzwerth = − 83,49 ist nur dann mit dem durch das Wismuth erhaltenen vergleichbar, wenn man letzteren unter der Annahme reducirt, dafs sämmtliche während einer Schwingungsdauer gegebene Inductionsstöfse gleichzeitig beim Durchgange der Nadel durch die Ruhelage gewirkt hätten. Man erhält

auf diese Weise im Mittel aller Versuche das Verhältnifs + 16,956 : — 83,49. Die Intensität der vom Wismuthstabe und Eisenstabe inducirten Ströme verhält sich jenen Grenzwerthen direct proportional und umgekehrt proportional der Zahl der Inductionsstöfse während Einer Schwingung, welche letztere, da die Galvanometernadel eine Schwingungsdauer von 20,437 Secunden hatte, für Wismuth und Eisen, wie 10,58 . 20,437 : 1, also wie 216,2 : 1 sich verhielt. Man hat also ein Intensitätsverhältnifs von 16,956 : 83,49 . 216,2 = 1 : 1064,5, und für gleiche Gewichte, wie 1 : 456·700.

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

Diese Zahl scheint mit dem oben gefundenen Verhältnifs 1 : 1·470·000 schlecht zu stimmen. Als Weber den zu den Inductionsversuchen angewendeten Wismuthcylinder halbirte und die Hälften in dem oben beschriebenen Apparate als Electrodiamagnete anwendete, so zeigten sie eine im Verhältnifs von 1266 : 1000 stärkere Wirkung, als die früher gebrauchte Wismuthmasse. Danach würden die Inductionsversuche bei gleicher diamagnetischer Qualität des Wismuths nur ein Verhältnifs der diamagnetischen Wirkung zum Eisenmagnetismus, wie 1 : 360740 ergeben haben. Allein die electromagnetische Scheidungskraft des Inductionsapparates war 4,8 gröfser, als diejenige des Electrodiamagnetes, und dieser Ueberschufs kam nach Weber's Ansicht nur dem Wismuth und nicht dem Eisen zu Statten, welches durch jene schwächere Scheidungskraft schon dem Maximum seines Magnetismus nahe gebracht war (vgl. oben S. 223 f.); daher wird das zuletzt gefundene Verhältnifs erst mit dem früher gefundenen vergleichbar, wenn man es mit 4,8 multiplicirt; und man erhält in dieser Weise 1 : 4,8 . 360·740 = 1 : 1·731·560; ein Resultat, welches sich noch um etwa 17 bis 18 pC. von dem aus den electrodiamagnetischen Versuchen abgeleiteten unterscheidet. Zudem bemerkt Weber, dafs der Unterschied durch eine genauere Ermittelung des unter beiden Umständen entwickelten Eisenmagnetismus auf 8 pC. herabgehe, indem man dann für

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

die Inductionsversuche das Verhältnifs von 1 : 1·596·000 finde.

Die Kritik, welche Weber von den schon oben citirten Versuchen Faraday's (1) giebt, woraus dieser grofse Naturforscher auf das Nichtvorhandensein einer eigentlich diamagnetischen Polarität schlofs, geht dahin, dafs die bei jenen Versuchen angewendeten Mefswerkzeuge nicht die genügende Feinheit und Empfindlichkeit besessen hätten. Ohne ein nach Gaufs'schen Principien construirtes Galvanometer würden, wie Weber glaubt, alle die Versuche, über welche wir so eben berichtet haben, ohne sicheres Resultat geblieben sein.

Auch der von Feilitzsch (2), aufgestellten Theorie des Diamagnetismus, wonach die magnetischen Pole der Wismuththeilchen gleichgerichtet mit denjenigen im magnetischen Eisen, und der Diamagnetismus nur darauf beruhen sollte, dafs die Intensität des entwickelten Magnetismus im Wismuth an den Enden, im Eisen in der Mitte stärker sei, widmet Weber eine Kritik. Er bemerkt, dafs Feilitzsch bei gehöriger Würdigung des unmittelbar an den Endflächen entwickelten Magnetismus nicht zu dem Trugschlusse hätte gelangen können, dafs der Diamagnetismus mit einer gleichen Richtung der magnetischen Theilchen, wie im Eisen, verträglich sei. Den scheinbar bestätigenden Versuch, bei welchem Feilitzsch bemerkte, dafs ein in eine Spirale geschobenes Wismuthstäbchen eine Galvanometernadel in gleichem Sinne wie das Eisen ablenkte, erklärt Weber aus dem abkühlenden Einflufs des Wismuths auf die erwärmte Spirale und eine dadurch hervorgerufene Verstärkung des Stroms. Da vorher die Wirkung der Spirale auf die Nadel durch einen andrerseits angebrachten Magnetstab gerade äquilibrirt war, so mufste in Folge des angegebenen Umstandes eine Ablenkung wie durch Eisenmagnetismus eintreten.

(1) Jahresber. f. 1850, 221. — (2) Jahresber. f. 1851, 242.

Zum Eingang seiner theoretischen Betrachtungen über den Diamagnetismus macht Weber zunächst noch einmal auf die zwei wesentlichsten Charactere desselben gegenüber dem Magnetismus aufmerksam, bestehend in der entgegengesetzten Polarität und in dem Umstand, dafs es keine dauernden Diamagnete giebt. Er untersucht alsdann, in wie weit sich diese Eigenthümlichkeiten aus den denkbaren Ursachen magnetischer Erscheinungen erklären lassen, welche er in folgender Weise classificirt: Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

1) Zwei magnetische Fluida, welche unabhängig von ihren ponderabeln Trägern beweglich sind.

2) Zwei magnetische Fluida, welche nur mit den Molecülen ihres ponderablen Trägers beweglich sind (drehbare Molecularmagnete).

3) Beharrliche, von den beiden electrischen Flüssigkeiten gebildete Molecularströme, welche mit den Molecülen drehbar sind.

4) Die Existenz zweier beweglicher electrischer Fluida, welche in Molecularströmung versetzt werden können.

Man findet leicht, dafs die drei ersten Hypothesen alle bisher an beharrlichen oder inducirten Magneten beobachteten Erscheinungen gleich gut erklären, aber auch sämmtlich zu dem Schlusse führen, dafs unter Einwirkung äufserer Scheidungskraft jedesmal die dem Eisen eigenthümliche Polarität entstehen müsse. Die specifisch diamagnetischen Erscheinungen aber sprechen nach Weber's Ansicht eben so entscheidend für die Annahme von Molecularströmen, und zwar insbesondere noch solcher von veränderlicher Stärke (Nr. 4), wie die Interferenzerscheinungen einst für die Wellentheorie des Lichtes entschieden haben. Es ist bekannt, dafs ein fester electrischer Kreisstrom einen beweglichen so zu richten strebt, dafs die Stromrichtung in beiden nach einerlei Sinn geht. Nimmt man daher mit Ampère in dem Eisen dauernde, durch keinen Widerstand geschwächte Molecularströme an, deren Ebenen aber im unmagnetischen Zustande des Eisens verworren durch-

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

einander liegen, so sieht man ein, wie eine Magnetisirungsspirale ordnend auf dieselben wirken mufs und warum der Eisenkern seine Pole in gleichem Sinne kehrt, wie die Spirale. — Es ist aber auch ferner bekannt, dafs ein Kreisstrom in einem kreisförmigen Leiter, welchem er genähert wird, oder auch bei Zunahme der Stromstärke, während er gleichen Abstand von dem Leiter behält, oder endlich bei gleichzeitiger Annäherung und Verstärkung des Stroms, einen ihm selbst entgegengesetzten Strom inducirt. Denkt man sich daher die innere Constitution des Wismuths der Art, dafs sich electrische, um die Molecüle gehende Kreisströme bilden können, welche, einmal entstanden, durch keine in dem Körper liegende Ursache, sondern nur durch äufsere inducirende Kräfte in ihrer Intensität geändert werden können; nimmt man ferner an, dafs die Wismuththeilchen nicht so leicht drehbar sind, um eine Richtung der Kanäle, in welchen die Molecularströme kreisen, ähnlich wie bei dem Eisen zu gestatten, so erklärt sich die entgegengesetzte Polarität des Wismuths und der diamagnetischen Körper überhaupt in befriedigender Weise. Man sieht, dafs diese Theorie nur eine weitere Entwickelung des Gedankens ist, welchen Weber (1) schon in einer vor mehreren Jahren publicirten Arbeit ausgesprochen hatte.

Das Verschwinden des Magnetismus im Eisen bei Unterbrechung des Stromes oder Entfernung des inducirenden Magneten denkt man sich bedingt durch die Molecularkräfte, welche die zahllosen Kreisströme in die verworrene Lage zurückversetzen, aus welcher sie allein durch die äufsere Kraft gerissen worden waren. Der Diamagnetismus des Wismuths verschwindet, weil es nicht möglich ist, die Molecularströme, welche einmal eingeleitet für sich fortdauern würden, der Sphäre der äufseren Scheidungskraft zu entrücken, ohne dafs sie durch eine entgegengesetzte Induction zernichtet werden, welche genau eben so stark ist, als diejenige, welche die Ströme ins Leben rief.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 263.

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

Weber entwickelt nach diesen Betrachtungen den mathematischen Ausdruck für die electromagnetische Scheidungskraft einer galvanischen Spirale, und leitet daraus unter Anderm das Resultat ab, dafs in einer Spirale, deren Durchmesser dem 40. Theil ihrer Länge gleichkommt, von der Mitte aus bis auf mehr als $^7/_8$ der Länge die electromagnetische Scheidungskraft bis auf 1 pC., in fast $^2/_3$ dieses Raumes bis auf 0,1 pC. constant ist. Damit rechtfertigen sich die Behauptungen, welche oben bezüglich der Unveränderlichkeit des Diamagnetismus des Wismuths in der electromagnetischen und in der Inductionsspirale aufgestellt wurden. — Das electrodiamagnetische Moment einer Wismuthmasse unter dem Einflufs des Scheidungsmomentes X findet Weber $= - C \cdot \frac{e}{k^3} v \cdot X$, also dem Scheidungsmomente und dem Volume v der Wismuthmasse proportional; k bedeutet den Quotienten aus dem Abstand der Mittelpunkte zweier Molecularströme, dividirt durch ihren Halbmesser, e die in der Längeneinheit der Kreisbahn enthaltene Menge electrischen Fluidums, C endlich eine aus der allgemeinen Electricitätslehre zu entnehmende Constante.

Ein bedeutsamer Unterschied besteht hinsichtlich der inducirenden Wechselwirkung der Massetheilchen oder ihrer Kreisströme zwischen den magnetischen und diamagnetischen Körpern. Bei ersteren strebt jeder gerichtete Molecularstrom, diejenigen Ströme, welche ihm in Richtung der Magnetaxe benachbart sind, ebenfalls zu richten, und wenn m das durch die äufsere Scheidungskraft X entwickelte Moment der Theilchen, r ihren Abstand bezeichnet, so ist die gesammte Scheidungskraft $X + \frac{2m}{r^3}$, durch welche in dem betrachteten Theilchen das gröfsere Moment $= \left(1 + \frac{2m}{r^3 X}\right) m$ hervorgebracht wird. Der inducirte Molecularstrom eines Wismuththeilchens wirkt aber im Augenblicke seines Auftretens der Entwickelung ähnlicher Ströme in solchen Theilchen, welchen ihm in Richtung der

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

Scheidungskraft benachbart sind, entgegen, da ja jeder Strom bei seinem Entstehen oder Wachsen einen entgegengesetzten zu induciren strebt. Man erhält daher hier das verkleinerte Moment $-\left(1 - \frac{2\mu}{X \cdot r^3}\right)\mu$. Betrachtet man dagegen die gegenseitige Einwirkung benachbarter Theilchen in der zur Richtung der Scheidungskraft senkrechten Geraden, so hat man umgekehrt eine Schwächung des Magnetismus: $\left(1 - \frac{m}{X \cdot r^3}\right) m$; und eine Verstärkung des Diamagnetismus: $-\left(1 + \frac{\mu}{X \cdot r^3}\right)\mu$. Weber schliefst aus diesen Betrachtungen, dafs man in einer gegebenen Masse Eisen durch eine gegebene Scheidungskraft den stärksten Magnetismus erhalte, wenn das Eisen in die Form eines langen dünnen Stabes oder — wie man mit Rücksicht auf die mathematische Behandlung dieses Gegenstandes durch Neumann auch sagen kann — eines lang gestreckten Ellipsoïds gebracht wird, dessen grofse Axe der Richtung der Scheidungskraft parallel ist, während man den stärksten Diamagnetismus in einer Wismuthmasse erhält, wenn man sie in möglichst dünne Plattenform, oder in die Form eines möglichst abgeplatteten Ellipsoïds bringt, dessen kleine Axe der Richtung der Scheidungskraft parallel ist.

In der eben erwähnten mathematischen Behandlung hat Neumann (1) gezeigt, dafs ein Umdrehungsellipsoïd von Eisen, unter dem Einflufs einer Scheidungskraft X, welche der Drehaxe parallel wirkt, ein magnetisches Moment $M = \frac{K v X}{1 + 4 \pi K S}$ annimmt, wo v das Volum des Ellipsoïds, und S eine von dem Verhältnifs der Axen abhängige Gröfse bedeutet. K ist von der Natur des Eisens abhängig, und wird von Neumann die magnetische Constante desselben genannt. Für alle magnetischen Substanzen ist diese Gröfse positiv. — Für ein unendlich gestrecktes Ellipsoïd

(1) Crelle's Journal f. reine und angewandte Mathematik XXXVII.

ist S = 0, also M = K . v . X; da nun für v = 1 und X = 1 das magnetische Moment = K wird, so läfst sich die magnetische Constante auch definiren als der Grenzwerth, welchem das magnetische Moment der Volumeinheit unter dem Einflusse der Einheit magnetischer Scheidungskraft sich um so mehr nähert, ein je gestreckteres Ellipsoïd aus der Volumeinheit gebildet wird. Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

Für ein zu einer unendlich dünnen Kreisscheibe abgeplattetes Ellipsoïd ist S = 1, also $M = \frac{K v X}{1 + 4 \pi K}$. Wenn man nun mit Weber der Constanten K für alle diamagnetischen Körper ein negatives Zeichen beilegt, so erhält man die den gedachten Fällen entsprechenden diamagnetischen Momente:

$$M' = - K v X \text{ und } M' = - \frac{K v X}{1 - 4 \pi K}$$

Die letztere Form bietet also hier, im Gegensatz zu den magnetischen Körpern, ein gröfseres Moment dar, als die erstere, wie diefs oben schon aus anderen Betrachtungen sich ergeben hatte. Da übrigens K für alle diamagnetischen Körper und selbst für das Wismuth immer einen sehr kleinen Werth hat, so ergiebt sich, dafs der Diamagnetismus immer sehr nahe dem Volum proportional und also von der Form fast unabhängig ist.

Bei Vergleichung des Ausdrucks M' = — K v X mit dem oben (S. 243) von Weber abgeleiteten findet man, dafs die magnetische Constante K das Product der Factoren C und $\frac{e}{k^2}$ in sich schliefst. Nach der Theorie drehbarer Molecularmagnete, bemerkt Weber, sei K eine Function von X, und da die Erfahrung in der That K als abhängig von X dargethan habe, so spreche diefs für die Theorie drehbarer Molecularmagnete, gegenüber der Hypothese scheidbarer magnetischer Fluida.

Bezüglich der vier oben aufgestellten Hypothesen hat das Vorkommen der diamagnetischen Polarität zu Gunsten der beiden letzten, also der Ampère'schen Theorie, er-

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

weitert durch die Annahme variabler Molecularströme, entschieden. Wie Weber bemerkt, schliefst das Vorhandensein dauernder und richtbarer Molecularströme die Möglichkeit noch nebenbei auftretender, durch einwirkende Scheidungskräfte geweckter, variabler Molecularströme nicht nur nicht aus, sondern läfst dieselben gewissermafsen als nothwendig erscheinen, in so fern sich die in jenen dauernden Strömen kreisende Electricität der inducirenden Einwirkung irgend welcher in der Nachbarschaft auftretender Scheidungskräfte unmöglich entziehen kann. — Weber bemerkt weiter, dafs die Hypothese der Molecularströme in drehbaren Molecülen gegenüber derjenigen scheidbarer magnetischer Flüssigkeiten in ruhenden Molecülen noch auf eine weitere Probe gestellt werden könne. Nehme man nämlich eine ins Unbestimmte fortgehende Scheidung magnetischer Flüssigkeiten als möglich an, so müsse eine constante Proportionalität zwischen Scheidungskraft und entwickeltem Magnetismus bestehen; und auch unter der Annahme begrenzter Scheidbarkeit würde jene Proportionalität bis zur Grenze der möglichen Scheidung fortbestehen müssen. Die Annahme drehbarer Molecüle, sei es, dafs dieselben durch dauernd geschiedenes magnetisches Fluidum (was aber unter diesen Umständen nach Weber's Ansicht kaum mehr den Namen einer Flüssigkeit verdient), oder durch Kreisströme zu Magneten würden, führe aber consequent zu einem anderen Gesetz, als dem der Proportionalität zwischen Scheidungskraft und Magnetismus. Es ist oben (S. 223 f.) mitgetheilt worden, wie sich Weber selbst überzeugte, dafs in der That bei Scheidungskräften, welche im Verhältnifs zur Dicke der Eisenstäbe sehr beträchtlich sind, jene Proportionalität nicht mehr besteht, und wir haben hier nur noch zuzufügen, welchen allgemein giltigen Ausdruck für den Zusammenhang zwischen Scheidungskraft und entwickeltem Magnetismus Weber auf theoretischem Wege ableitet, ein Ausdruck, welcher nicht zu den nämlichen Resultaten führt, als die empirische Formel, die Müller aus seinen Versuchen,

durch welche zuerst die Abweichung von der Proportionalität dargethan wurde, abgeleitet hat.

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

Die magnetische Axe eines Eisenmolecüls nimmt unter dem Einfluſs der Scheidungskraft eine mittlere Richtung zwischen derjenigen der Molecularkraft D und der Scheidungskraft X an. Der Winkel der beiden letzteren Richtungen sei u, der Winkel der Gleichgewichtslage der Molecularaxe mit der Richtkraft D sei ϱ, so ergiebt sich der Werth dieser Gröſse aus der Gleichung $X \,.\, \sin u \,.\, \cos\varrho = (D + X \cos u) \sin\varrho$, woraus $\operatorname{tg}\varrho = \frac{X \,.\, \sin u}{D + X \cos u}$ (1). Mit Hülfe dieses Winkels läſst sich die Zunahme der in die Richtung der Kraft X fallenden Composante des magnetischen Momentes des Molecüls bestimmen. Ist das ganze magnetische Moment m, so war jene Composante vor der Ablenkung: $m \cos u$, sie ist nach der Ablenkung: $m \cos(u - \varrho)$, und der Unterschied dieser beiden Werthe, wenn man den aus (1) entnommenen Werth von ϱ substituirt,

$$x = m \left\{ \frac{X + D \cos u}{\sqrt{(X^2 + D^2 + 2\, X D \cos u)}} - \cos u \right\}$$

Es ist aber, da die Molecüle bei der ursprünglichen Gleichgewichtslage ihre Axen nach keiner Richtung des Raumes vorzugsweise richten, die Zahl derjenigen, deren Axen den Winkel u mit der Kraft X bilden, $\sin u$ proportional. Man findet daher das magnetische Moment y, welches aus der Drehung aller Molecüle des Systems durch die Kraft X resultirt, wenn man das Integral $\int_0^\pi du \,.\, x \,.\, \sin u$ mit der Anzahl n der Molecüle multiplicirt und mit $\int_0^\pi du \,.\, \sin u = 2$ dividirt. Es ergiebt sich auf diese Weise:

$$y = n \,.\, m \frac{X}{\sqrt{X^2 + D^2}} \,.\, \frac{X^4 + \frac{7}{6} X^2 D^2 + \frac{2}{3} D^4}{X^4 + X^2 D^2 + D^4}$$

Diese Formel tritt an die Stelle der von Müller gegebenen. Wenn n die Anzahl der Molecüle in der Volum-

Diamagnetische Polarität und Induction. Theorie des Diamagnetismus.

einheit bedeutet, so hat $\frac{y}{X}$ in der Drehungstheorie die Bedeutung der für die Scheidungstheorie von Neumann angenommenen Constanten K (vgl. S. 244); die Werthe

$$M = \frac{y}{1 + 4\pi S \frac{y}{X}} \text{ und } M' = \frac{y}{1 + 4\pi S \delta . \frac{y}{X}}$$

drücken daher den auf die Volumeinheit oder den auf die Masseneinheit reducirten Magnetismus einer Substanz aus, deren Dichte δ ist. Indem Weber diese Formeln auf die Berechnung der S. 223 f. erwähnten Beobachtungsresultate anwendet, ergiebt sich eine genügende Uebereinstimmung.

Die nämlichen Formeln benutzt Weber aufserdem, um den bei den oben beschriebenen electromagnetischen und magnetelectrischen Versuchen entwickelten Diamagnetismus des Wismuths und Magnetismus des Eisens nach absolutem Mafse auszudrücken und damit eine genauere Vergleichung dieser unter gleichen Umständen entwickelten Kräfte herbeizuführen, als es nach der Reduction mittelst der nur annähernd richtigen Müller'schen Formel möglich war. Weber findet für die Stärke des durch die Einheit der Kraft in der Masseneinheit des Wismuths hervorgebrachten Diamagnetismus nach absolutem Mafse:

aus den electromagnetischen Versuchen : $\frac{1}{434000}$

aus den magnetelectrischen Versuchen : $\frac{1}{471300}$

im Mittel also : $\frac{1}{452000}$

Hierdurch nähern sich die oben S. 239 aus beiden Versuchsreihen abgeleiteten Verhältnisse 1 : 1470000 und 1 : 1731560 bedeutend mehr, indem das letztere sich in 1 : 1596000 verwandelt.

Der Grenzwerth des durch die Einheit der Kraft in der Masseneinheit des Eisens hervorgebrachten Magnetismus nach absolutem Mafse ist 5,6074, also 2·540·000mal gröfser als die Stärke des Diamagnetismus. Dieses Verhältnifs gilt für kleine Scheidungskräfte und dünne Stäbe. Je gröfser

die Scheidungskräfte und je dicker die Eisenstäbe werden, desto mehr wächst der Diamagnetismus im Vergleich zum Magnetismus des Eisens. Der gröfste Werth, welchen er in den oben beschriebenen Versuchen annahm, war der 360740. Theil des Eisenmagnetismus.

Theorie des Diamagnetismus.

Plücker (1) hat einen Auszug aus einer im Jahre 1849 verfafsten und der Societät der Wissenschaften zu Haarlem übergebenen Abhandlung über die Theorie des Diamagnetismus, die Erklärung des Uebergangs magnetischen Verhaltens in diamagnetisches und über mathematische Begründung der bei Krystallen beobachteten Erscheinungen mitgetheilt. — In der letzteren Beziehung vergleicht Plücker das Verhalten des Turmalins, welcher bei genäherten Polen des Electromagneten angezogen, bei Entfernung der Pole von einander aber aus der axialen Lage in die äquatoriale getrieben, also abgestofsen wird, mit dem Verhalten eines Messingcylinders, durch welchen rechtwinklig gegen seine Axe feine Eisendrähtchen in allen möglichen Richtungen durchgesteckt sind, während die Erscheinungen beim Zinnoxyd durch eine Messingmasse dargestellt werden können, in welcher eine Anzahl gleichgerichteter Stäbchen von weichem Eisen angebracht sind. Von diesen Vorstellungen ausgehend, entwickelt Plücker seine mathematische Theorie der an Krystallen beobachteten Erscheinungen. Dafs wir auf dieselbe hier nicht näher eingehen, möchte sich dadurch rechtfertigen, dafs sowohl das Thatsächliche dieses Gebietes, als auch die Theorie des Diamagnetismus seit der Abfassung jener Arbeit in ein neues Stadium getreten und mit präciseren Vorstellungen bereichert worden ist. — Doch können wir uns nicht versagen, einige Versuche kurz anzuführen, welche der um die Lehre des Diamagnetismus so hochverdiente Verfasser in dem vorliegenden Auszuge zum Erstenmale publicirt.

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 1.

Theorie des Diamagnetismus.

Um zu zeigen, dafs das Wismuth, von dem electrischen Strome umkreist, eine dem Eisen entgegengesetzte Polarität annimmt, hing Plücker einen Wismuthcylinder von 80mm Länge und 15mm Dicke an einer Wage auf und äquilibrirte ihn mit Schrotkörnern. Der Cylinder wurde mit einer Kupferspirale umgeben und schwebte mit seiner unteren Endfläche über dem oberen Ende des Eisenkerns eines Electromagneten in etwa 2mm Abstand von demselben. Wenn der Strom in beiden Spiralen in einerlei Sinn circulirte, wurde der Wismuthcylinder abgestofsen und erst nach dem Hinwegnehmen einiger Schrotkörner stellte sich das vorige Gleichgewicht wieder her; ein Beweis, dafs der nämliche Pol im Wismuth Unten lag, welcher im Eisen nach Oben gekehrt war. Liefs man den Strom in beiden Spiralen in entgegengesetztem Sinne gehen, so trat Anziehung an die Stelle der Abstofsung.

Aus einem andern Versuche zieht Plücker den Schlufs, dafs das diamagnetisch erregte Wismuth auch nach dem Wegfall der erregenden Kraft noch einen Theil seines Diamagnetismus beibehalte. Ein Wismuthstäbchen, 15mm lang und 5mm dick, war zwischen den Polspitzen eines Electromagneten an einem Coconfaden so aufgehängt, dafs es eben noch schwingen konnte; durch einen nächst einer Polspitze senkrecht angebrachten Glasfaden aber war es in einer Lage zurückgehalten, welche mit der axialen Richtung nur einen kleinen Winkel bildete, indem es sich mit dem einen Ende vermöge der Torsion des Coconfadens wider das Glasstäbchen lehnte. Wurde nun der Strom in Gang gesetzt und nach einiger Zeit plötzlich umgekehrt, so wich das Wismuthstäbchen zunächst von der Arretirung zurück und eilte der axialen Lage zu, kehrte aber bald zurück und lehnte sich von Neuem an den Glasfaden, wenn es nicht, über die axiale Lage hinaus gegangen, ganz in die äquatoriale Lage herumgeworfen wurde. Wenn dagegen der Strom erst nach einer Unterbrechung von mehreren Secunden im entgegengesetzten Sinne wieder ge-

schlossen wurde, so trat die beschriebene Erscheinung nicht ein, und zwar, wie Plücker annimmt, darum nicht, weil nun die anfängliche Polarität volle Zeit hatte, zu verschwinden.

Theorie des Diamagnetismus.

Das Gesetz, dafs mit der Stärke der inducirenden Kraft der Diamagnetismus verhältnifsmäfsig stärker zunimmt, als der Magnetismus, erklärt Plücker aus einer der Coërcitivkraft des Stahles ähnlichen Eigenthümlichkeit der diamagnetischen Substanzen. Wenn man zwei ganz gleichgeformte Stäbe, der eine von gehärtetem Stahle, der andere von weichem Eisen, unter 45° kreuzt und mit einander verbunden so aufhängt, dafs sie horizontal schwingen können, so wird bei gröfserer Entfernung von einem Magnetpole die Richtkraft des Eisenstabes vorherrschen, bei fortgesetzter Annäherung aber wird endlich diejenige des Stahlstabes ins Uebergewicht treten. Das nämliche Resultat erzielt man, wenn man bei gleichbleibender Entfernung die Kraft des Magnetpoles anwachsen läfst. Ganz ähnlich wie der Stahl unter dem Einflufs schwächerer Kräfte in geringerem Verhältnifs Magnetismus annimmt, als das weiche Eisen, wird die diamagnetische, aber mit Eisentheilchen gemengte Kohle erst in gröfserer Nähe oder bei gröfserer Intensität der Kraft ihren Diamagnetismus vorherrschend geltend machen.

Feilitzsch (1) hat seine im vorjährigen Berichte (2) besprochene Theorie des Diamagnetismus, deren von Weber gerügte Mängel, wie Feilitzsch selbst anführt, auch noch von anderer Seite (3) bemerkt worden waren, durch neue Gesichtspunkte zu vervollständigen und zu berichtigen gesucht. Wie bekannt, ist der genannte Physiker, indem er von der Ampère'schen Theorie der Molecularströme ausgeht, bestrebt, die Unterschiede des magnetischen und diamagnetischen Verhaltens aus dem unglei-

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 206 u. 427; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 196. — (2) Jahresber. f. 1851, 242. — (3) Arch. ph. nat. XVI, 50.

Theorie des Diamagnetismus.

chen Verhältnifs der innern gegenseitigen Molecularinduction zu der Wirksamkeit der äufsern Scheidungskraft abzuleiten. Durch Betrachtungen, in welchen wir ihm nicht ins Einzelne folgen, gelangt Feilitzsch zu folgender Eintheilung aller Körper bezüglich ihres magnetischen Verhaltens : 1) *Eisenmagnetische Körper*, wenn die kleinsten Theilchen so nahe an einander liegen und anderweit so beschaffen sind, dafs die Molecularinduction überwiegt gegen die Wirkung der äufsern Induction. 2) *Diamagnetische Körper*, wenn die kleinsten Theilchen so weit von einander entfernt und anderweit so beschaffen sind, dafs die Molecularinduction zurücktritt gegen die Wirkung der äufsern Induction. 3) *Sauerstoffmagnetische Körper*, wenn wegen beträchtlicher Entfernung und anderweiter Beschaffenheit der Theilchen die Molecularinduction gänzlich verschwindet.

Den oben angedeuteten Mangel seiner Theorie glaubt Feilitzsch dadurch heben zu können, dafs er die Molecularinduction nicht, wie in seiner ersten Abhandlung, nur in Beziehung auf die der Axenrichtung nach benachbarten Theilchen, sondern auch in Beziehung der in einem ganzen Querschnitt neben einander gelagerten Theilchen betrachtet. Er erörtert, wie man die in einem Querschnitt umlaufenden Molecularströme bezüglich ihrer Wirksamkeit nach Aufsen durch ein Netz aus zwei rechtwinklig sich kreuzenden Gittern von Leitungsdrähten ersetzen könne, so angeordnet, dafs der electrische Strom je zwei benachbarte Gitterstäbe immer in entgegengesetztem Sinne durchfliefse. Ausgehend von einem zuerst von Seebeck (1) angestellten Versuche, welcher von Hansteen (2) erklärt wurde, untersucht Feilitzsch auf mathematischem und experimentellem Wege (mittelst Drehwageversuchen) die Wirkung solcher Gitter auf einen Magnetpol, welcher sich rechtwinklig gegen die Ebene der Gitter bewegen kann,

(1) Abhandl. der Berl. Acad. d. Wissenschaften, 1820, S. 289. — (2) Gilbert's Annalen LXX, 175.

und gelangt zu folgenden Schlufssätzen : 1) Abwechselnd entgegengesetzt gerichtete Ströme, welche parallel zu einander in einer Ebene fliefsen und eine gleiche Intensität haben, ziehen einen befreundeten Magnetpol an, wenn derselbe sich in einer Linie senkrecht zu ihrer Ebene bewegen kann. 2) Abwechselnd entgegengesetzt gerichtete Ströme, welche parallel zu einander in einer Ebene fliefsen und eine von der Mitte der Ebene nach den Enden derselben in gewissem Verhältnifs zunehmende Intensität haben, stofsen einen befreundeten Magnetpol bis zu einer gewissen Entfernung von der Ebene ab, ziehen denselben aber bei gröfserer Entfernung an, wenn er sich in einer Linie senkrecht zu ihrer Ebene bewegen kann. Theorie des Diamagnetismus.

Hiernach construirt Feilitzsch die Erscheinungen, indem er den Querschnitt im eisenmagnetischen Zustand repräsentirt durch eine Anzahl von Strompaaren gleicher Intensität, welche nur gegen die Ränder des Querschnittes hin angehäuft sind, während die Mitte ganz frei ist; und den diamagnetischen Querschnitt durch ein gleichmäfsig über die ganze Ebene verbreitetes System paralleler, und abwechselnd entgegengesetzt gerichteter Ströme, welche eine von der Mitte nach den Enden hin zunehmende Stärke haben. Endlich dehnt der genannte Physiker seine Betrachtungen auf die Wirkungsweise einer Reihe hinter einander gestellter Querschnitte, welche einen Stab formiren, aus.

Für seine Ansicht über die Abhängigkeit der magnetischen Natur einer Substanz von der Molecularinduction, also von dem Abstand der Molecüle, findet Feilitzsch eine Bestätigung in der folgenden Beziehung des magnetischen Verhaltens zu der in der Volumeinheit enthaltenen Atomzahl, welche er dem Quotienten aus dem specifischen Gewicht dividirt durch das Atomgewicht gleich setzt. Das specifische Gewicht des Wasserstoffs ist in der folgenden Tafel zur Einheit genommen :

Theorie des Diamagnetismus.

Magnetische Elemente :

	Atom-gew.	Spec. Gew.	Atom-zahl		Atom-gew.	Spec. Gew.	Atom-zahl
Nickel . .	29,6	95967	3242	Kobalt . .	29,6	94871	3205
Mangan . .	27,6	88889	3220	Eisen . .	27,2	87154	3203

Zweifelhaft magnetische oder diamagnetische Elemente :

Platin . .	98,7	238889	2420	Zink . . .	32,2	76838	2386
Titan . . .	24,5	58667	2394	Chrom . .	28,1	65555	2333
Palladium .	35,4	127778	2392	Iridium . .	98,7	207000	2096
Rhodium .	52,1	124444	2388				

Diamagnetische Elemente :

Wolfram .	95	193333	2034	Wismuth .	106,4	109133	1024
Molybdän .	48	95556	1991	Strontium .	44	44444	1010
Cadmium .	55,8	95950	1719	Arsen . .	75,4	64704	880
Quecksilber.	101,4	150656	1485	Baryum . .	68,13	44444	652
Schwefel .	16	22222	1388	Phosphor .	31,4	19444	619
Zinn . . .	59	81000	1373	Antimon .	129	74456	576
Blei . . .	103,8	126544	1218	Natrium . .	23,2	10802	466
Selen . . .	40	47889	1196	Uran . . .	217	100000	461
Osmium . .	99,6	111111	1116	Jod . . .	126	54978	437
Silber . .	108,1	115867	1071	Brom . . .	78,4	33111	422
Gold . . .	199	213333	1068	Kalium . .	39,2	9611	245

Gasförmige Elemente :

Wasserstoff .	1	1	1	Chlor . .	35,4	35	1
Jod . . .	126	126	1	Stickstoff .	14	14	1
Brom . . .	78,4	80	1				

Ausnahmen :

Kohlenstoff				Kupfer . .	31,8	96900	3046
a) Diamant	6	38889	6481	Sauerstoff .	8	8	2
b) Eisenkohle	6	17478	2913				

Aufser den von Feilitzsch selbst hervorgehobenen Ausnahmen finden sich noch viele andere in obiger Tafel. Das Eisen tritt, wie Feilitzsch bemerkt, an die Spitze, wenn man die von Muncke für die gegossenen Metalle angegebenen spec. Gewichte benutzt, indem sich dann folgende Atomzahlen ergeben : Nickel : n = 3108; Kobalt : n = 2932; Mangan : n = 2818. Wenn man für das Wismuth das Atomgewicht 208 nimmt, so rückt es an eine ihm mehr zukommende Stelle in der diamagnetischen Reihe herab.

Tyndall (1) hat in Beziehung der Aeufserung Thomson's (2), dafs in den theoretischen Arbeiten Poisson's die Entdeckung der Krystallrichtkraft anticipirt sei, bemerkt, dafs seine Versuche über die Nachahmung des magnetischen Verhaltens der Krystalle mittelst künstlicher, comprimirter Modelle (3) beweisen, dafs nicht die Form der Molecüle, wie Poisson annimmt, sondern die Lagerung derselben jene besondern Erscheinungen der Richtung im magnetischen Felde bedinge. Magnekrystallinische Wirkung.

R. Phillips (4) hat seine auf die electrochemische Theorie gegründeten Ansichten über die Ursache der Electricitätserzeugung durch Reibung mitgetheilt. Electricität. Theoretisches.

Donovan (5) ist durch eine Reihe meistens ganz allgemeiner Betrachtungen zu dem für ihn bündigen Schlufs gekommen, dafs die in den electrischen und galvanischen Erscheinungen wirkenden Kräfte gänzlich verschieden sind.

Ducis (6) berichtet über eine von dem Mechaniker Steiner (in Paris?) verbesserte Art von Reibzeugen, wodurch die Scheibenelectrisirmaschine sehr an Kraft gewinnen soll. Die Verbesserung besteht darin, dafs an der Stelle der Haarkissen eine ausgespannte, mit Amalgam bekleidete Haut durch Federdruck gegen die Glasscheibe geprefst wird. Dieses Verfahren scheint hiernach mit dem in Deutschland längst gebräuchlichen im Wesentlichen übereinzustimmen. Electrisirmaschine.

Billet (7) in Dijon erinnert an ein Verfahren Electricität anzusammeln, welches Svanberg vor mehreren Jahren beschrieben hat. — Man denke sich zwei Paare Condensatorplatten A, B und A', B'. Die beiden unteren Zusammengesetzter Condensator.

(1) Instit. 1852, 381. — (2) Jahresber. f. 1851, 246. — (3) Jahresber. f. 1851, 261. — (4) Phil. Mag. [4] III, 36. — (5) Phil. Mag. [4] III, 117. 198. 290. 335. 445; IV, 33. 130. 210. — (6) Compt. rend. XXXIV, 208; Instit. 1852, 83; Arch. ph. nat. XIX, 221. — (7) Arch. ph. nat. XX, 53.

Zusammengesetzter Condensator. B und B' seien durch einen Draht verbunden, die beiden oberen mit isolirenden Handhaben versehen. Man theile der Platte A Electricität, z. B. + E mit und berühre zugleich B mit dem Finger, so erhält die letztere eine Ladung — E. Man hebe sodann die Collectorplatte A isolirt ab und berühre A', so zieht sich die — E aus B nach B', während A' mit + E geladen wird. Durch Wiederauflegen von A und Berührung von B mit dem Finger kann dann der erste Condensator eine neue Ladung erhalten, und diese kann wie vorher auf den zweiten Condensator übertragen werden u. s. f. Soweit ist diese Vorrichtung in der Hauptsache nichts anderes als der bekannte Duplicator von Bennet.

Svanberg hatte aber nun in der Methode des Gebrauchs die folgende, den Ladungsprocefs ungemein beschleunigende Abänderung getroffen. Nachdem der zweite Condensator vom ersten etwa 3 oder 4 Uebertragungen erhalten hat, wird der Gang der Operation umgekehrt, d. h. die Uebertragungen geschehen jetzt vom zweiten auf den ersten Condensator, wodurch, wie leicht einzusehen, jede einzelne Uebertragung nunmehr in 3- oder 4fach verstärktem Verhältnisse stattfinden mufs. Durch wiederholte Umkehrungen in diesem Sinne erhält man in ganz kurzer Zeit eine electrische Anhäufung bis zur Entstehung starker Funken. Aber freilich werden solche starke Ladungen häufig selbst dann erhalten, wenn man dem Instrumente absichtlich gar keine Electricität mitgetheilt hatte. Durch diesen bei dem Duplicator längst bekannten, leicht erklärbaren Fehler verliert also auch die veränderte Vorrichtung einen grofsen Theil ihres Werthes. Billet glaubt, diesem Uebelstande dadurch wirksam abgeholfen zu haben, dafs er anstatt die beiden Platten mit Firnifs zu überziehen, ihre Isolirung von einander durch drei kleine Stückchen angeschmolzenes Schellack bewerkstelligt. — Die Wirksamkeit dieses zusammengesetzten Condensators ist in der That überraschend. Er dürfte sich

zum Gebrauche für Vorlesungen wohl empfehlen, obschon derselbe zum Zwecke eigentlicher Messungen nicht dienen kann.

Dellmann (1) hat an dem von ihm im Jahre 1842 beschriebenen, später durch Kohlrausch sehr verbesserten Electrometer einige Abänderungen angebracht, und giebt eine genaue Zeichnung des Instrumentes, welches er selbst jetzt gebraucht. Durch Messungen mittelst desselben glaubt er gefunden zu haben, dafs die Spannung an den Polen einer offenen Volta'schen Säule, die mit Wasser geladen ist, von der Witterung abhängt, und zwar wahrscheinlich von der Richtung des Windes. Bei Westwinden fand er + E, bei Ostwinden — E vorherschend. Indessen hält Dellmann seine bisherigen Erfahrungen in dieser Beziehung noch keineswegs für entscheidend, und damit stimmen auch wir überein. Electrometer.

Auf der Münchener Sternwarte wird seit Mai 1850 unter Lamont's (2) Leitung der Gang der Luftelectricität von Morgens 7 Uhr bis Abends 6 Uhr stündlich aufgezeichnet. Zu den Beobachtungen benutzt Lamont ein Electrometer eigener Construction. Es ist eine Abänderung des Peltier'schen Electrometers (3). Ein langes, oben in eine Kugel ausgehendes, isolirtes Metallrohr trägt einen horizontalen Bügel von Kupferdraht, der in den magnetischen Meridian gerichtet und unbeweglich ist. Im unelectrischen Zustande steht derselbe in Berührung mit einer leichten Nadel von Kupferdraht, welche mit einem daran fest gemachten kleinen Magneten an einem Coconfaden hängt. (Peltier gab bekanntlich der Nadel eine Stahlspitze, welche in einer auf dem Bügel befestigten Pfanne von Stahl ruht.) Gelangt Electricität auf das Rohr, so theilt sie sich dem Bügel und der Nadel mit, und es erfolgt zwischen beiden eine Ab- Luft-electricität.

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 524. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 494; Jahresber. d. Münchener Sternwarte 1852, 74. — (3) Ann. ch. phys. [2] LXII, 422.

Luft-electricität. stofsung. Unter dem Bügel befindet sich eine Glastafel mit Kreistheilung, welche aus 50 gleichen Abtheilungen besteht. Unter der Glastafel ist ein Spiegel von 45° Neigung angebracht und seitwärts eine Linse von solcher Focaldistanz, dafs man damit im Spiegel ein deutliches Bild der Kreistheilung, so wie der Ausweichungen der darüber schwebenden Nadel erhält. Die Quantität der angesammelten Electricität begnügt sich Lamont dem Drehungsbogen proportional zu setzen; was, wie er sich durch besondere, zu diesem Zwecke unternommene Versuche überzeugt hatte, innerhalb der Grenze von Ablenkungen, welche 10 Theilstriche nicht übersteigen, eine genügende Annäherung giebt. Die einzelnen Beobachtungen werden in folgender Weise angestellt: Man geht mit dem Electrometer auf ein Hausdach oder sonst erhöhten und freien Punct hinaus, stellt das Instrument auf ein hohes Gestell, berührt das aus dem Gehäuse isolirt hervortretende Rohr mit dem Finger, und trägt es dann in das Zimmer zurück, wo die Ablesung geschieht.

Lamont hat die Mittelwerthe der stündlichen Beobachtungen für die einzelnen Monate der Jahre 1850 und 1851 mitgetheilt. Sie zeigen, übereinstimmend mit den Resultaten anderer Beobachter, dafs die Electricität im Winter weit stärker ist als im Sommer; sie zeigen ferner, dafs nicht blofs die Gröfse, sondern auch der Verlauf der täglichen Bewegung im Sommer und Winter verschieden ist.

Gegen die Richtigkeit der von Lamont angewendeten Methode, aus den Anzeigen seines Electrometers die relative Spannung der Luftelectricität abzuleiten, hat Quetelet (1) einige Bedenken erhoben, die jedoch, wie Lamont (2) wahrscheinlich gemacht hat, auf einem Mifsverständnisse beruhen. Während nämlich auf der Münchener

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 580, aus Bull. de l'Acad. de Bruxelles XIX; Arch. ph. nat. XXI, 29; Instit. 1852, 288; Phil. Mag. [4] IV, 249. — (2) Jahresber. d. Münchener Sternwarte 1852, 75.

Luft-electricität.

Sternwarte als Mafs der Luftelectricität ihre Dichtigkeit genommen wird, hat man dafür in Brüssel, wie es scheint, die Stärke der electrischen Abstofsung gesetzt. Diese verhält sich aber bekanntlich wie das Quadrat der Dichtigkeit.

Quetelet (1) hat Beobachtungen über die electrische Beschaffenheit der Luft zu Brüssel während der Jahre 1849 bis 1851 mitgetheilt. Sie bestätigen die schon bekannten, früher von ihm gezogenen Folgerungen (2). Er hat aufserdem gefunden, dafs zur Zeit von Schnee und Nebel die Luft immer positiv electrisch ist, und zwar gewöhnlich viel stärker als im Januar, der doch das Maximum in Beziehung auf die Jahreszeiten bezeichnet.

Negative Electricität, an und für sich selten, zeigte sich kaum anders, als wenn es regnete oder doch Regen in der Nähe war. Ihre Intensität war aber dann gewöhnlich sehr grofs. Zuweilen ging die Electricität während des Regens aus dem positiven Zustand durch Null in den negativen über.

Wirkungen auf das Galvanometer, im positiven wie negativen Sinne, traten fast nur bei Regenwetter, hauptsächlich bei Gewitterregen ein. Im letzteren Fall entsprach die Erscheinung des Blitzes jedesmal einer sehr deutlichen Bewegung der Nadel. — Bei den Anzeigen stärkster electrischer Spannung blieb die Galvanometernadel meistens unbeweglich. Dahingegen kamen electrische Strömungen vor, während das Electrometer die Spannung Null angab.

Ueber die Natur der Luftelectricität hat Lamont (3) eine von den gewöhnlichen Vorstellungen abweichende Ansicht aufgestellt. Nach seiner Hypothese enthält nämlich die von Wolken freie Luft gar keine Electricität. Das Fluidum, welches im Electrometer als vermeintliche Luftelectricität angesammelt wird, kommt vielmehr im Augen-

(1) Arch. ph. nat. XXI, 34, aus Bull. de l'Acad. de Bruxelles XIX; Instit. 1852, 336; Phil. Mag. [4] IV, 253. — (2) Jahresber. f. 1849, 193. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 500.

Luftelectricität. blicke, da die aus dem Gehäuse des Instrumentes hervorragende Zuleitungsstange mit dem Finger berührt wird, aus der Erde, welche Lamont als ein mit — E gefülltes Reservoir betrachtet.

Neue Hypothesen werden gewöhnlich dann ersonnen, wenn die älteren unzureichend und unhaltbar geworden sind. Man kann wohl nicht bezweifeln, dafs Lamont von demselben Gedanken geleitet wurde, indem er die bisherige Vorstellung von dem Dasein von Electricität in wolkenfreier Luft verwarf. Indessen sind die Vorzüge der neuen Hypothese vor der älteren aus Lamont's bisherigen Mittheilungen keineswegs klar, geschweige denn überzeugend hervorgetreten.

R. Phillips (1) betrachtet, im Widerspruche mit der soeben erwähnten Theorie, die Erde als electrisch neutral. Die unteren Schichten der Atmosphäre sind nach ihm positiv, die oberen durch Vertheilung negativ electrisch. Er hält für wahrscheinlich, dafs die Luftelectricität durch Reibung des Windes an den Regentropfen erzeugt wird.

Merkwürdige Blitzschläge beschrieben Nöggerath (2) und Minckwitz (3), Coffin (4), Brewster (5), Biot (6), Arago (7), Seguier (8), Babinet (9), Lalande (10), Madame Espert (11), Butti (12), Meunier (13), de l'Espée (14) und Cornuel (15).

Vertheilung der Electricität auf Platten. Clausius (16) hat einen mathematischen Ausdruck für die electrische Dichtigkeit an den verschiedenen Punkten einer sehr dünnen und isolirten elliptischen Scheibe, so wie

(1) Phil. Mag. [4] IV, 126. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 486. — (3) Pogg. Ann. LXXXVI, 489. — (4) Sill. Am. J. [2] XIII, 134. — (5) Aus Athenaeum, Nr. 1300 in Sill. Am. J. [2] XV, 125. — (6) Compt. rend. XXXIV, 822; Instit. 1852, 173. — (7) Compt. rend. XXXIV, 871. — (8) Compt. rend. XXXIV, 871. — (9) Compt. rend. XXXV, 1; Instit. 1852, 218. — (10) Compt. rend. XXXV, 24. — (11) Compt. rend. XXXV, 192; Instit. 1852, 246. — (12) Compt. rend. XXXV, 193; Instit. 1852, 246. — (13) Compt. rend. XXXV, 195; Instit. 1852, 246. — (14) Compt. rend. XXXV, 400. — (15) Compt. rend. XXXV, 738. — (16) Pogg. Ann. LXXXVI, 161; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 179.

auf den beiden, als kreisförmig angenommenen Belegungen einer Franklin'schen Tafel entwickelt.

Hinsichtlich der Untersuchungen von Clausius und W. Thomson über den mechanischen Effect der Electricität vgl. S. 39 ff. und 42 ff. Mechanischer Effect der Electricität.

Die electrische Ladung, welche eine isolirte Metallplatte durch Berührung mit einer anderen, ungleichartigen Metallplatte, beide mit sehr ebenen, reinen Oberflächen aufeinander gelegt, z. B. eine Kupferplatte durch den Contact mit einer Zinkplatte, annimmt, läfst sich, wie Buff (1) gezeigt hat, sehr bedeutend verstärken, wenn man die Zinkplatte isolirt abhebt, ableitend berührt, wieder auflegt, nach abermaligem Abheben von Neuem berührt u. s. f., so lange als eine Zunahme der Divergenz der Goldblättchen eines empfindlichen Electrometers noch wahrnehmbar ist. Der Grund dieses Verhaltens fliefst unmittelbar aus dem Volta'schen Fundamentalsatze, wenn man damit die bekannten Vertheilungsgesetze freier Electricität in Verbindung bringt. Berührungselectricität.

Page (2) hat eine Anordnung der galvanischen Kette beschrieben, welche, ohne den gewöhnlichen Gebrauch als electrischer Apparat zu stören, eine vollständige Benutzung des entwickelten Wasserstoffs bezweckt. Die Einrichtung gleicht der der bekannten Döbereiner'schen Zündmaschine. Nur befindet sich über dem Zink, welches hier amalgamirt ist, eine durchlöcherte Kupfer- oder besser Platinplatte. Beide Metalle können durch geeignete Drahtleitungen aufserhalb in metallische Verbindung gesetzt werden. Galvanische Kette.

Fabre de Lagrange (3) hat Vorschläge gemacht, galvanische Ketten von beständiger und wirklich unveränderlicher Beschaffenheit herzustellen. Die Zweckmäfsigkeit

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 249. — (2) Sill. Am. J. [2] XIII, 257. — (3) Compt. rend. XXXIV, 583; Instit. 1852, 105; Phil. Mag. [4] IV, 77.

Galvanische Kette.

derselben scheint er aber weder praktisch geprüft zu haben, noch ist sie aus Gründen der Theorie einleuchtend. Ein näheres Eingehen dürfte daher vorläufig überflüssig sein.

Liais und Fleury (1) empfehlen als Mittel, das Leitvermögen der Bunsen'schen Kette zu verbessern, die Thonzelle wegzulassen. Man würde so auf die ursprüngliche Einrichtung, welche der Entdecker als die weniger zweckmäfsige selbst nur kurze Zeit benutzt hat, zurückkommen.

Despretz (2) hat den Grad der Beständigkeit der Daniell'schen und der Bunsen'schen Kette einer nähern Prüfung unterworfen. Seine Untersuchungen führten zu der übrigens bekannten und in gleicher Weise auch für die Grove'sche Kette geltenden Thatsache, dafs diese Ketten, unmittelbar nachdem sie angesetzt sind, gewöhnlich nicht gleich das Maximum der Stärke erreichen, so wie dafs ihre Beständigkeit im günstigsten Falle nur wenige Stunden anhält. In Beziehung auf die letztere Eigenschaft giebt er der Daniell'schen Kette den Vorzug, und empfiehlt als Flüssigkeit, welche das Zink umgiebt, ein Gemische von Schwefelsäure und Kochsalz. Angenommen, dafs die Beständigkeit dieser verschiedenen Ketten für gleiche Stromstärke verglichen ist, mufs man schliefsen, dafs die in Paris gebräuchlichen Zink-Kohlen-Ketten bedeutend weniger leisten, als die nach Bunsen's Vorschrift in Marburg verfertigten. Eine Hauptursache der unvollkommenen Beständigkeit der Daniell'schen Kette ist nach den Erfahrungen von Buff (3) der durch Endosmose bewirkte und durch ungleiche Dichtigkeit der Flüssigkeiten sehr beschleunigte Uebergang der Kupferlösung in die Zinkzelle. Nicht nur, dafs dadurch Kupfer auf dem gewöhnlichen chemischen Wege niedergeschagen wird, und dafs mit demselben sein Aequivalent an Zink verloren geht,

(1) Compt. rend. XXXV, 802; Instit. 1852, 387. — (2) Compt. rend. XXXIV, 787; Instit. 1852, 153. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 8.

Galvanische Kette.

sondern das an der Zinkfläche ausgefällte Kupfer verändert auch den Oberflächenzustand des electropositiven Metalls, indem es zugleich die Veranlassung zu Nebenströmen giebt, welche das weitere Ausfällen des Kupfers, sowie den Zinkverlust, also die Abnutzung des Apparates ungemein beschleunigen. Diese localen Ströme sind auch die Ursache, dafs sich allmälig die Zwischenräume der Thonzelle mit metallischem Kupfer ausfüllen und dafs (wie bekannt) dieses Metall endlich sogar an der Aufsenfläche der Zelle erscheint.

Zu ähnlichen Folgerungen ist Tyrtow (1) nach aufmerksamer Verfolgung des Vorgangs in der geschlossenen Daniell'schen Kette gekommen. Der graue Ueberzug, womit sich das Zink nach einiger Zeit gewöhnlich bedeckt, und womit die Beschmutzung desselben beginnt, ist nach seiner Ansicht zum grofsen Theil Kupferamalgam.

In der Bunsen'schen und der Grove'schen Kette zeigt sich der wechselseitige Uebertritt der Flüssigkeiten zu einander weit weniger nachtheilig und kann zudem sehr vermindert werden, wenn man die Vorsicht gebraucht, die Salpetersäure gleich anfangs reichlich mit Schwefelsäure zu versetzen. Ist aufserdem nach Bunsen's Vorschrift der Kohlencylinder einen Zoll tief vom oberen Rande abwärts mit Wachs gesättigt, so dafs der umschliefsende, mittelst einer Schraubenzwenge fest angedrückte und vor dem Gebrauche rein gescheuerte Kupferring nicht mit Salpetersäure in Berührung kommen kann, und war endlich der Zinkcylinder vollständig amalgamirt, so giebt diese Kette während mehrerer Stunden einen Strom, bei mäfsiger Stärke von fast vollkommener Beständigkeit.

Um die Haltbarkeit der Kupferzinkkette zu vermehren, mufs man die Endosmose der Flüssigkeiten möglichst zu verzögern suchen. Diefs läfst sich nach Buff (2), freilich nicht ohne den Leitungswiderstand bedeutend zu vergröfsern, auf

(1) Petersb. Acad. Bull. XI, 56. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 3.

Galvanische Kette.

folgende Art erreichen. Ein Glasbecher mit abgeschliffenem Rande erhält einen gut anschliefsenden Deckel von Holz, in welchen eine möglichst weite und eine enge cylindrische Oeffnung eingeschnitten sind. In die letztere wird ein offenes Glasrohr eingefügt, fast bis auf den Boden hinabreichend, in die erstere ein passender Glascylinder, dessen untere Oeffnung mit Blase umbunden ist. Eine Lage Quecksilber bedeckt den Boden des Bechers. Darauf wird neutrale Lösung von Zinkvitriol gegossen, bis diese Flüssigkeit die ganze untere Fläche der Blase berührt. In den Glascylinder kommt die Kupferlösung, welche sich durch Zusatz kleiner Stücke Kupfervitriol zwar stets gesättigt erhält, aber doch niemals die Dichtigkeit der Zinklösung annimmt, folglich nur langsam in diese eindringen kann. In die Kupferlösung taucht ein passendes Kupferblech und in dem Glasrohr steht ein Zinkdraht, der in dem Mafse, als er sich im Quecksilber auflöst, allmälig herabsinkt. Schwache electrische Ströme behaupten bei dieser Einrichtung Monate lang eine ganz unveränderliche Stärke, und zwar vergleichungsweise unter ziemlich grofser Ersparnifs an Zink.

Nicklès (1) empfiehlt, das zu galvanischen Ketten zu verwendende Zink vor dem Gebrauche wiederholt zu amalgamiren und jedesmal einige Zeit stehen zu lassen, weil dadurch das Quecksilber tiefer eindringe und das Zink sicherer vor dem unmittelbaren Angriff der Säure schütze.

Ketten aus einem Metalle und zwei Flüssigkeiten.

Matteucci (2) hat eine grofse Anzahl electrischer Ketten aus Platin mit zwei Flüssigkeiten untersucht. In Batterieen aus derartigen Elementen zusammengesetzt schaltete er Voltameter ein und überzeugte sich, dafs die durch Schliefsung der Kette gebildeten Ströme in jeder einzelnen Flüssigkeit dieselbe Quantität der Zersetzung, wie im Voltameter bewirkten. Unter den verschiedenen Combinationen, welche er auswählte, zeigte sich eine, bestehend aus

(1) J. pharm. [3] XXI, 266. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 281.

Platinstreifen, eingetaucht in Salpetersäure und eine Lösung von Einfach-Schwefelkalium (beide Flüssigkeiten durch eine poröse Wand getrennt) so kräftig, dafs ein einziges Paar hinreichte, um eine sichtbare Wasserzersetzung in einer eingeschalteten Schwefelsäurezelle mit Platindrähten hervorzubringen. Dabei besafs diese Combination eine grofse Beständigkeit, weil der an dem einen Platin sich ausscheidende Wasserstoff sogleich oxydirt, der am andern Platin sich ausscheidende Schwefel in der umgebenden Flüssigkeit aufgelöst wurde. Wurde anstatt der einfachen Schwefelverbindung gleich die höchste Schweflungsstufe des Kaliums angewendet, so zeigte sich anfangs eine eben so grofse electromotorische Thätigkeit, wie vorher. Ihre Stärke nahm aber bald ab, weil sich am Platin Schwefel absetzte.

Ketten aus einem Metalle und zwei Flüssigkeiten.

Gaskette.

Aus einer Untersuchung von Edm. Becquerel (1) über Gasketten, welche im Ganzen nur geringes Interesse bietet, heben wir den folgenden bemerkenswerthen Versuch hervor. Wird ein enges, mit Wasserstoffgas gefülltes Probirglas über eine Lösung von Goldchlorür umgestürzt, dann ein Platindraht so eingeführt, dafs ein Theil davon in das Gas reicht, während ein anderer Theil in der Flüssigkeit bleibt, so verschwindet allmälig das Gas, und Gold schlägt sich auf dem Platindraht nieder. Der electrische Gegensatz, welcher diesen Zersetzungsprocefs einleitet, ist dadurch gegeben, dafs der obere Theil des Drahts bis unter den Spiegel der Flüssigkeit sich mit Wasserstoff überzieht. Man hat dann die einfache electrische Kette : Platin, Wasserstoff, Goldlösung, Platin. Der Effect würde daher bei Anwendung von geschwärztem Platin wahrscheinlich noch auffallender gewesen sein.

War der Platindraht im obern Ende des Glasrohrs eingeschmolzen, und führte man einen zweiten Platindraht von unten in die Flüssigkeit, doch ohne den ersteren zu

(1) Compt. rend. XXXV, 647; Instit. 1852, 349; Arch. ph. nat. XXI, 227; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 385.

Gaskette. berühren, so erhielt man, sobald die beiden nach Aufsen gehenden Drahtenden zu dem Galvanometer geleitet wurden, eine dauernde Ablenkung der Nadel. — Aehnliche Versuche mit andern Flüssigkeiten hatten keinen gleich günstigen Erfolg.

Viard (1) hat sich mit Studien über die electro-chemische Bedeutung des Sauerstoffs beschäftigt. Seine Abhandlung bietet indessen nicht das geringste Neue.

Galvanische Ueberführung der Flüssigkeiten. Durch eine verdienstvolle Arbeit Wiedemann's (2) ist die bekannte, bisher unerklärte Erscheinung der Ueberführung der Flüssigkeiten in der galvanischen Kette in ein klareres Licht gestellt worden. Er bestätigt zunächst, dafs diese Bewegung auch dann stattfindet, wenn die durch eine poröse Wand getrennten Flüssigkeiten von ganz gleichartiger Beschaffenheit sind, dafs sie nichts mit der Endosmose zu thun hat, mit der durch den Zersetzungsprocefs eingeleiteten Bewegung der Bestandtheile einer Flüssigkeit in keiner directen Beziehung steht, und dafs sie, ganz unabhängig von der Natur der porösen Wand und der Flüssigkeit, stets von der positiven zur negativen Polplatte vor sich geht. Er untersuchte dann das Verhältnifs der Ueberführung zur Stromstärke und fand, dafs, unabhängig von der Oberflächengröfse der porösen Wand, die Menge der in gleichen Zeiten durch dieselbe wandernden Flüssigkeit der Stromstärke direct proportional ist. Dieses Gesetz ergab sich wenigstens beim Wasser und bei Kupferlösungen. Die Dicke der porösen Wand scheint, unter Voraussetzung gleicher Stromintensität, nur von sehr geringem Einflusse zu sein. Das Ueberführungsvermögen verschiedener Flüssigkeiten zeigte sich bei gleicher Stromstärke sehr ungleich, und im Allgemeinen um so gröfser, einen je gröfseren Leitungswiderstand sie dem Strome entgegensetzen. Bei einer

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 129; Arch. ph. nat. XXI, 230. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 321; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 151; Instit. 1852, 227; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 242.

Kupferlösung z. B. nahm bei wachsender Verdünnung die Geschwindigkeit der Fortführung ebenfalls zu. Jedoch vermehrte sich die letztere noch rascher, als der Leitungswiderstand. Reines Wasser und selbst Alkohol werden in bedeutender Menge schon durch Ströme übergeführt, bei welchen die Bewegung der Kupfervitriollösungen noch gar nicht sichtbar ist. Bei der gut leitenden verdünnten Schwefelsäure dagegen liefs sich die galvanische Strömung gar nicht hervorbringen. Galvanische Ueberführung der Flüssigkeiten.

Die Kraft, durch welche diese Strömung bei verschiedenen Flüssigkeiten bewirkt wird, hat Wiedemann direct gemessen, indem er derselben einen hydrostatischen Druck entgegensetzte, der die Ueberführung verhinderte. Er fand auf diese Weise, dafs die zur Herstellung des Gleichgewichtes erforderlichen Druckhöhen bei verschiedenen Flüssigkeiten sehr ungleich, bei jeder einzelnen der Stromstärke proportional waren; dafs ferner, alles Uebrige gleichgesetzt, diese Druckhöhen sich umgekehrt wie Flächengröfse und direct wie die Dicke der porösen Wand, und dafs sie sich endlich direct wie die eigenthümlichen Leitungswiderstände der Lösungen (so war wenigstens für Kupferlösungen von verschiedener Concentration gefunden worden) verhielten.

Gestützt auf diese verschiedenen Thatsachen betrachtet Wiedemann die Folgerung als gerechtfertigt: dafs die überführende Kraft, oder der sie messende hydrostatische Druck, sich verhält wie die electromotorische Thätigkeit, oder wie die Spannung, welche an beiden Seiten einer in eine beliebige Flüssigkeit eingesenkten porösen Wand vorhanden ist. Es ist dadurch ein einfaches, von allen äufsern Nebenumständen völlig unabhängiges Mafs der electrischen Spannung und ihrer mechanischen Wirkung in Atmosphärendruck oder in Einheiten der Schwerkraft gegeben.

Gesetz der Ströme.

Despretz (1) hat die bekannten Beziehungen von Kraft und Widerstand der galvanischen Kette einer er-

(1) Compt. rend. XXXIV, 781.

Gesetz der Ströme. neuerten Prüfung unterworfen und dieselben auch seinerseits bestätigt. Eine Tangentenboussole, deren er sich zu seinen Versuchen bediente, so wie den Grad der Genauigkeit, welchen er damit erreicht, hat er in einer späteren Abhandlung beschrieben (1). Es ist erfreulich, zu sehen, dafs ein auf die Ohm'schen Gesetze so wie auf exactere Messungen gegründetes Studium des Galvanismus allmälig auch in Frankreich Eingang findet. Doch können wir die Bemerkung nicht unterdrücken, dafs französische Physiker, welche diesem Zweige der Naturwissenschaft ihre Kräfte widmen, bei genauerer Bekanntschaft mit dem Inhalte deutscher Zeitschriften sich einen bedeutenden Aufwand an Mühe und Zeit ersparen könnten.

Polarisation. Edlund (2) hat einige Versuche unternommen, um die Gröfse der Polarisation zu bestimmen, welche durch Ströme von sehr kurzer Dauer hervorgebracht wird. Um einen Strom von sehr kurzer und doch zugleich bekannter Dauer erhalten zu können, wurde in die Mitte einer Holzscheibe eine Axe von Metall eingelassen, um welche sich ein Zeiger ebenfalls von Metall im Kreise herum drehen liefs. Letzterer trug eine Feder, die während der Umdrehung nur an Einer Stelle mit einer kleinen, in das Holz eingesetzten Metallplatte in Berührung kam und dadurch die Kette einen Augenblick schlofs. War die Zeit einer ganzen Umdrehung bekannt, so liefs sich daraus diejenige, während deren Verlauf Feder und Platte in Berührung blieben, leicht ableiten. Sie betrug bei den Versuchen ungefähr $\frac{1}{50}$ einer Secunde. Als Electromotor wurden drei Daniell'sche Becher benutzt, die durch Leitungsdrähte einerseits mit der Metallaxe, andererseits mit der kleinen Metallplatte in Verbindung standen. In demselben Schliefsungsbogen befand sich das Polarisationsgefäfs und aufserdem ein Drahtgewinde, dessen Zweck aus der folgen-

(1) Compt. rend. XXXV, 449; Instit. 1852, 317. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 209.

den Erläuterung verständlich werden wird. Die electromotorische Kraft bei Einschlufs oder Ausschlufs des Polarisationsgefäfses wurde nämlich nicht direct gemessen, sondern aus der Stärke des Inductionsstroms abgeleitet, der sich in einem Nebendrahte entwickelte. Zu dem Ende waren zwei Drähte isolirt neben einander um dieselbe Rolle gewickelt; der eine bildete, wie erwähnt, einen Theil der Leitungsbahn des Hauptstroms; der andere war mit der Multiplicatorrolle eines Magnetometers mit Spiegel verbunden. Ferner hatte Edlund dafür gesorgt, dafs nur der eine Inductionsstrom, und zwar der erste, zur Circulation gelangen konnte. Polarisation.

Er erhielt die folgenden Resultate, zu deren Verständnifs nur noch bemerkt zu werden braucht, dafs p die Gröfse der Polarisation und K die Kraft eines Daniell'schen Elementes bedeutet:

Verdünnte Schwefelsäure mit polirten Platinplatten;	p = 0,57 K
" " und Kupfer "	p = 0,36 K
" " und Zink "	p = 0,24 K
" Salpetersäure und polirtes Platin .	p = 1,41 K
" " und Kupfer	p = 0,62 K
Gesättigte Kochsalzlösung und Zink	p = 0,16 K
" " und Kupfer . .	p = 0,24 K.

Diese Zahlen gelten natürlich nur für die gebrauchten Stromstärken; doch zeigen sie zur Genüge, dafs ein grofser Theil der Polarisationswirkung gleich beim ersten Eintritte des Stroms zum Vorschein kommt. Diefs kann aber auch nicht anders sein, indem die Polarisation nichts anderes ist, als das erste Resultat des beginnenden Zersetzungsprocesses.

Gasförmige Körper, zwischen den Polen einer electrischen Kette gelagert, so dafs sie gleichsam den Schliefsungsbogen dieser Kette bilden, können in einen Zustand electrischer Polarisation eintreten, und dadurch, nach den Beobachtungen Grove's (1), während des Funkenübergangs Polarisation gasförmiger Körper.

(1) Phil. Trans. f. 1852, Part I, 87; Phil. Mag. [4] IV, 498; Arch. ph. nat. XXI, 142; Instit. 1852, 345; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 376.

Polarisation gasförmiger Körper.

gewisse eigenthümliche Effecte hervorbringen. Zur Entwickelung eines Funkenstroms benutzte Grove einen Inductionsapparat von grofser Wirksamkeit. Derselbe bestand aus einem Eisenkern, umgeben von etwa 200 Windungen eines 2 Millimeter dicken Kupferdrahts; letzterer wieder von 10000 sorgfältig isolirten Windungen eines viel dünneren, nur $1/4$ Millimeter dicken, secundären Drahts umschlossen. Ein selbstwirkender Stromunterbrecher stand damit in Verbindung. Die mit diesem Apparate erzeugten Inductionsströme waren so kräftig, dafs sie in Luft von gewöhnlicher Dichtigkeit Funken von $1/8$ Zoll, in verdünnten Räumen aber weit längere Funken erzeugen konnten.

Auf den Teller einer Luftpumpe wurde eine polirte Silberplatte gelegt, und eine Glasglocke darüber gestellt, welche mit einer Stopfbüchse versehen war, durch welche eine Stahlspitze der Platte beliebig nahegerückt werden konnte. Man entleerte die Glocke, liefs ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff eintreten und entleerte wieder bis auf $1/2$ oder $3/4$ Zoll Quecksilberdruck, so dafs sich zwischen Platte und Spitze nur noch ein sehr verdünntes Gemenge beider Gase befinden konnte. Als man hierauf die Entladungen des secundären Drahts zwischen Platte und Spitze bei 0,1 Zoll Abstand übergehen liefs, so bildete sich, wenn der Strom (der zweite Inductionsstrom, indem der erste bei dieser Anordnung wohl nicht zur Circulation kommen konnte) von der Platte zur Spitze ging, auf der ersteren in kurzer Zeit ein Fleck von Silberoxyd; derselbe verschwand aber wieder, wenn die Richtung des Stroms umgekehrt wurde. War der Sauerstoff im verdünnten Gasgemenge im Ueberschusse, oder fehlte der Wasserstoff ganz, so wurde die Silberplatte oxydirt, mochte sie nun den positiven oder den negativen Pol bilden. Doch war im letzteren Falle die Wirkung viel geringer, als im ersteren. Bestand das Gas nur aus Wasserstoff, oder war doch letzterer in grofsem Ueberschusse, so trat stets Desoxydation ein, wie auch der Strom gehen mochte.

Polarisation gasförmiger Körper.

Die Beschaffenheit der Spitze hatte keinen Einfluſs auf die Erscheinung; die Stahlspitze konnte daher durch jede andere Metallspitze ersetzt werden. Aehnlich wie das Silber verhielt sich jedoch, mit Ausnahme des Wismuths, kein anderes Metall. Unter verschiedenen anderen Gasen, welche Grove zwischen die Pole brachte, zeigte Kohlenoxyd das bemerkenswertheste Verhalten, indem es gerade so wirkte wie ein Gemenge von Sauerstoff und Wasserstoff.

Grove ist der Meinung, daſs diese Wirkungen darauf beruhen, weil die zwischen den Polen gelagerten Gase unmittelbar vor jeder Entladung in ähnlicher Weise electrisch polarisirt werden, wie die Bestandtheile eines Electrolyts vor der electrochemischen Zersetzung.

Leitungswiderstand.

Die Versuche Dresser's über den Leitungswiderstand von Kupfer- und Eisendrähten, worüber wir bereits im vorigen Jahre berichteten (1), hat Bashforth (2) mit Zugrundelegung des Ohm'schen Gesetzes berechnet und, worauf auch wir schon aufmerksam gemacht hatten, eine befriedigende Uebereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung gefunden.

Lenz (3) hat über den Leitungswiderstand in Flüssigkeiten, deren senkrechter Querschnitt die Fläche der eingetauchten Platten übertrifft, eine Reihe experimenteller Untersuchungen begonnen, welche, insbesondere als Grundlage zur richtigen Beurtheilung des Leitungswiderstandes der Erde, von groſsem Interesse sind. Vorläufig beschränkte er seine Mittheilungen auf den Fall, wenn die eingetauchten Platten bei stets gleichbleibender, verhältniſsmäſsig zur Länge, geringer Breite bis auf den Boden der immer zu gleicher Höhe angefüllten Behälter hinabreichen. Er fand dann, wie nicht anders zu erwarten war, daſs die Erweiterung des Querschnitts der Flüssigkeitsschicht (der Breite des Behälters) über die Breite der eingetauchten Platten

(1) Jahresber. f. 1851, 279. — (2) Phil. Mag. [4] IV, 120. — (3) Petersb. Acad. Bull. X, 129; Instit. 1852, 247.

Leitungswiderstand. hinaus zwar Anfangs eine Verminderung des Leitungswiderstandes zur Folge hat, daſs aber verhältniſsmäſsig zur Behälter-Breite diese Verminderung eine um so geringere wird, jemehr die Breite des Querschnittes wächst, und daſs endlich eine Grenze eintritt, über welche hinaus das Wachsthum der Breite der Flüssigkeit keinen wahrnehmbaren Einfluſs mehr auf die Leitungsfähigkeit äuſsert. Dieser Grenzwerth tritt um so später ein, je weiter die Polplatten von einander entfernt sind.

Es beruht dieses Verhalten, wie bekannt, auf dem Umstande, daſs die Elementarströme, deren Summe die ganze Stromstärke giebt, sich auf beiden Seiten der Platten in krummen Linien ausbreiten, und daſs der Einfluſs eines jeden einzelnen dieser Stromfäden abnimmt, je gröſser der Weg ist, den er zu beschreiben hat, bis er endlich auſser die Grenze der Wahrnehmung fällt.

Die gröſsten noch bemerkbaren Ausweichungen des Stroms, rechts und links über die Breite der Platte hinaus, verhalten sich nach den Beobachtungen von Lenz wie die Quadratwurzeln aus den Abständen der Platten. D. h. für einen gegebenen Abstand a und eine gegebene Breite b der Platten kann der Leitungswiderstand in einem viereckigen Behälter von der Breite $b + 2\sqrt{a}$ durch Vermehrung der Breite nicht weiter vermindert werden. Den Leitungswiderstand in einer Flüssigkeit von mäſsiger Tiefe, deren Breite aber als unbegrenzt (in obigem Sinne) gelten, worin sich also der Strom nur in horizontaler Richtung frei ausbreiten konnte, fand Lenz zunehmend wie die Wurzeln aus den Entfernungen der Polplatten, oder auch proportional den gröſsten Ausweichungen des Stroms.

Du Moncel (1) hat sich mit verschiedenen Fragen aus der Electricitätslehre, zuletzt mit dem Verhalten zweier electrischer Ströme, die sich durch denselben Leiter bewegen, beschäftigt. Aus dem, was er bis jetzt aus seinen Studien

(1) Compt. rend. XXXV, 518; Instit. 1852, 278. 385.

mitgetheilt hat, sieht sich jedoch Berichterstatter aufser Stand, irgend Neues und Brauchbares zu entnehmen.

Wärmeentbindung in Stromleitern.

Vor einigen Jahren hat bekanntlich Grove (1) die sonderbare Beobachtung gemacht, dafs ein dünner Platindraht, umgeben von Gasen von verschiedener Dichtigkeit, durch electrische Ströme von gleicher Stärke ungleich erwärmt wird. Diese Erscheinung, über welche man sich bisher nicht genügend Rechenschaft zu geben wufste, ist jetzt von Clausius (2) erklärt worden. Es vereinigen sich zwei Bedingungen zur Hervorbringung des Phänomens. Einmal die durch die gröfsere Beweglichkeit des leichteren Gases, z. B. des Wasserstoffgases, bewirkte raschere Entfernung der Wärme und daraus sich ergebende raschere Abkühlung, dann die in dem kühleren und dadurch besser leitenden Drahte verminderte Wärmeerzeugung. Diesen letzteren Umstand hatte Grove übersehen, indem er erwartete, dafs in dem Drahte, unabhängig von dem umgebenden Gase, für gleiche Ströme auch gleichviel Wärme abgesetzt werden müsse.

Electrisches Licht.

Quet (3) bespricht eine Beobachtung, welche, wie er sagt, Ruhmkorff gemacht hat: dafs nämlich die zwischen kleinen Kugeln im luftleeren Raume überströmende Electricität zweierlei Art Licht von deutlich verschiedener Färbung bildet. Ein blaues Licht umgiebt stets die negative Kugel, während ein feuerrothes von der positiven sich gegen die negative hin ausbreitet. Quet selbst hat die Beobachtung gemacht, dafs dieser Lichtstrom kein zusammenhängendes Ganze, sondern gleichsam Lichtschichten bildet, die durch dunkle Räume getrennt sind. Er hat diese Erscheinung in verdünnten Räumen, die über verschiedenen Gasen und Dämpfen erzeugt wurden, verfolgt, und in einigen derselben auch anders gefärbtes Licht wahrgenommen. Eigentlich Neues ist in seiner Abhandlung nicht enthalten.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 211. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 501; Phil. Mag. [4] V, 209. — (3) Compt. rend. XXXV, 949; Instit. 1852, 418; Arch. ph. nat. XXI, 86.

Lichtbogen. Quet (1) hat ferner die ihm neue Erscheinung beobachtet, dafs der zwischen Kohlenspitzen gebildete Lichtbogen, wenn er die Axenlinie zweier sehr nahe stehender Magnetpole winkelrecht durchkreuzt, äquatorial abgestofsen wird, gleichsam wie durch den Luftstrom eines Löthrohrs gerichtet. Bekanntlich beruht dieser Vorgang mit dem, welchen das Barlow'sche Rädchen bietet, auf ganz gleicher Ursache. Die Richtung der Abstofsung ändert sich daher mit der Lage der Pole und der Richtung des Stroms (2).

Mittelst einer Kette aus 500 constanten Platinzellen hat Grove (3), wie schon S. 77 kurz angeführt wurde, eine dauernde electrische Entladung auf merklichen Abstand von der Oberfläche von destillirtem Wasser bewirkt. Der Versuch wurde auf folgende Art angestellt. Ein Platinstreif als positiver Pol tauchte in destillirtes Wasser, dessen Temperatur erhöht wurde. Ein Platindraht als negatives Ende der Kette wurde hierauf dem Wasser bis zur Berührung genähert, dann augenblicklich bis zu $^1/_4$ Zoll Abstand wieder entfernt. Die Entladung trat mit solcher Stärke ein, dafs das Ende des Drahts geschmolzen wurde. Dabei entwickelte sich Gas, ohne Zweifel Sauerstoffgas, am eingetauchten Platinstreifen.

Thermoelectricität. Vor mehreren Jahren hat Regnault (4) gelegentlich einer Untersuchung über die Brauchbarkeit thermoelectrischer Ketten, als Hülfsmittel um Wärmeveränderungen zu messen, eine eigenthümliche Veränderlichkeit in der thermoelectrischen Wirksamkeit zweier nämlichen Metalle beobachtet. Wurde z. B. eine Antimon-Wismuthkette mit einer Eisen-Platinkette verglichen, so ergab sich, dafs bei drei Versuchen nacheinander der Temperaturunterschied von 268°,6 der beiden Löthstellen der letzteren Kette dieselbe Wirkung hervorbrachte, wie die Temperaturunterschiede von

(1) Compt. rend. XXXIV, 805; Instit. 1852, 164. — (2) Man vergleiche unter andern Casselmann in Pogg. Ann. LXIII, 588. — (3) Phil. Mag. [4] III, 311; Arch. ph. nat. XX, 288. — (4) Relation des expériences pour déterminer les principales lois physiques - - - des machines à vapeur I, 246.

Thermo-electricität.

13°,71; 17°,77 und 18°,60 der ersteren, so daſs man zum Schlusse genöthigt war, die thermoelectrische Kraft der Eisen-Platinkette habe sich in Folge der dreimal wiederholten, bis auf 268°,6 gehenden, Erhitzung vermehrt.

Tyndall (1) hat nun darauf aufmerksam gemacht, daſs diese Anomalien durch die Untersuchungen von Magnus (2) über Thermoströme in einem einzigen Metalle eine befriedigende Erklärung finden. Magnus hatte nämlich gezeigt, daſs ein Draht, der an verschiedenen Stellen ungleiche Härte besitzt, wenn er an der Uebergangsstelle vom harten zum weichen Theile mäſsig erwärmt wird, einen Strom entwickelt, dessen Richtung von der besonderen Natur des Drahts abhängt. Im Platin z. B. geht derselbe vom weichen zum harten, im Eisen vom harten zum weichen Theile. Im Eisendraht übernimmt demnach der harte Theil die Rolle des negativ-electrischen Körpers; im Platindraht ist es gerade umgekehrt. Da nun in der Platin-Eisenkette der Strom vom Platin durch die erwärmte Löthstelle zum Eisen geht, so sieht man, daſs die Kraft dieser Kette um so mehr anwachsen muſs, je weicher die verbundenen Platin- und Eisendrähte werden. Aber gerade dahin wirkte die wiederholte starke Erhitzung in dem vorerwähnten Versuche Regnault's.

Adie (3) hat die Wahrnehmung gemacht, daſs ein thermoelectrisches Paar, gebildet aus weichem Stahl mit durch Hämmern gehärtetem Stahle, den Strom vom weichen durch die erwärmte Löthstelle zum harten Theile sendet; daſs dagegen die umgekehrte Stromesrichtung stattfindet, wenn das Härten auf gewöhnliche Weise durch Glühen und Eintauchen in kaltes Wasser geschah. Im letzteren Falle vermindert bekanntlich der gehärtete Stahl seine Dichtigkeit, während er dieselbe im ersteren Falle vergröſsert.

(1) Phil. Mag. [4] III, 90; Arch. ph. nat. XIX, 216. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 281. — (3) Phil. Mag. [4] III, 185; Instit. 1852, 171; Arch. ph. nat. XIX, 295.

Thermo-electricität.

Es ist fast zwanzig Jahre her, seit Peltier (1) die merkwürdige Beobachtung gemacht hat, dafs die Verbindungsstelle zweier ungleichartiger Metallstücke je nach der Richtung eines durchgehenden electrischen Stroms eine ungleiche Temperatur annimmt; und dafs insbesondere an der Löthstelle von Wismuth und Antimon Wärme erzeugt oder verschluckt wird, je nachdem die bewegte Electricität vom Antimon durch die Löthstelle zum Wismuth übertritt, oder den umgekehrten Weg verfolgt. Um das Phänomen der Abkühlung sichtbar machen zu können, darf der Strom verhältnifsmäfsig zum Querschnitte der Leiter keine grofse Intensität haben, weil die immer stattfindende Erwärmung der die Löthstelle begrenzenden Theile beider Metalle unter dem Einflufs starker Ströme eine so beträchtliche Höhe erreicht, dafs dadurch das eigenthümliche Verhalten der Löthstelle selbst verdeckt wird. Bei gehöriger Vermeidung dieses Einflusses haben indessen viele Physiker den Peltier-schen Versuch wiederholt und bestätigt. Lenz gelang es sogar, eine Temperaturerniedrigung bis zur Erstarrung des Wassers hervorzubringen (2).

Obschon verschiedene leicht ausführbare Methoden, den Peltier'schen Versuch anzustellen, längst in die Lehrbücher der Physik übergegangen sind, so hat sich doch Adie (3) für berechtigt gehalten, die Richtigkeit desselben zu bezweifeln, weil es ihm selbst nicht gelungen ist, die Erscheinung sichtbar zu machen. Tyndall (4) übernahm die dankenswerthe Mühe, seine Folgerungen zu widerlegen, und hat bei dieser Gelegenheit verschiedene, zum Theil abgeänderte Methoden zur Anstellung des Versuches beschrieben.

Bezüglich einer Arbeit von W. Thomson über mechanische Theorie der Thermoströme vgl. S. 47.

(1) Ann. ch. phys. [2] LVI, 371; Berzelius' Jahresber. XV, 21; Dove's Repert. I, 351. — (2) Pogg. Ann. XLIV, 342; Berzelius' Jahresber. XIX, 153. — (3) Phil. Mag. [3] IV, 224. 380; V, 46; Arch. ph. nat. XXI, 57; Instit. 1852, 427. — (4) Phil. Mag. [3] IV, 419; V, 147; Arch. ph. nat. XXI, 317.

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

Die Frage, ob durch gewöhnliche Electricität Inductionseffecte hervorgebracht werden können, hat Faraday (1) in der ersten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen über Electricität zwar berührt, aber nicht weiter verfolgt, weil er es nicht für möglich hielt, die Wirkung der anfangenden Entladung von der gleichstarken, aber entgegengesetzten der aufhörenden Entladung zu trennen, in so fern bei der gemeinen (nämlich der gespannten) Electricität Anfang und Ende der Entladung fast gleichzeitig sind. Faraday nahm also an, dafs die durch das Ueberspringen eines Funkens gebildete Stromwelle, gleich andern electrischen Strömen, die Fähigkeit besitze, in einem Nebendrahte zwei Ströme zu induciren, von welchen der erste dem Hauptstrome entgegenläuft, der andere ihn begleitet.

Später haben Henry (2) in New-Jersey und Riefs (3) fast gleichzeitig die Inductionswirkung des Batteriestroms bestimmt nachgewiesen, indem sie die Leidener Batterie durch Metalldrähte oder Streifen entluden, neben welchen andere parallel und von den ersteren wohl isolirt hergingen. War dieser Nebendraht metallisch geschlossen, so entstand in demselben während der Entladung ein Inductionsstrom. Beiden Physikern gelang es mittelst dieses Stroms, Stahlnadeln zu magnetisiren, indem sie die Schliefsung des Nebendrahts durch einen schraubenförmigen Draht vollzogen, von so kurzen Umgängen, um eben eine Nähnadel aufzunehmen. War die Nebenschliefsung durch eine kurze Luftschicht unterbrochen, so traten durch dieselbe Funken über. Der Platindraht in dem von Riefs construirten Luftthermometer (4) als Bestandtheil der Nebenschliefsung wurde erwärmt, und diese Erwärmung nahm zu, eine um so gröfsere Länge des Hauptdrahtes auf eine gleiche Länge des Nebendrahtes

(1) Pogg. Ann. XXV, 97. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 215. — (3) Pogg. Ann. XLVII, 56; XLIX, 394; Ergänzungsb. I, 282. — (4) Pogg. Ann. XL, 335; XLIII, 47.

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

in immer gleichem Abstande einwirken konnte. Vergröſserte sich der Abstand, so verminderte sich die Wirkung und zwar nahe im umgekehrten Verhältnisse der winkelrechten Entfernung der Cylinderaxen beider Drähte, wenn sie gerade ausgespannt neben einander herliefen. — Wenn an den Enden des Nebendrahtes Metallhandhaben befestigt wurden, die man mit den Händen faſste, so daſs der Körper selbst einen Theil der Nebenschlieſsung bildete, so erhielt Henry, bei hinlänglicher Stärke der Induction, electrische Schläge. Auch die Inductionsströme höherer Ordnungen, d. h. die durch den Schlieſsungsbogen des secundären Stromes in einem für sich geschlossenen Nebendrahte desselben, im *tertiären Drahte* bewirkte Erregung eines tertiären Stroms, so wie die durch letzteren in einem *quaternären Drahte* bewirkte Erregung eines quaternären Stroms u. s. w., hat der zuletzt genannte Physiker durch die Batterieentladung hervorgebracht.

Die Induction im Hauptdrahte selbst, den Extrastrom durch Reibungselectricität gelang es Dove (1) dadurch nachzuweisen, daſs er eine Seitenschlieſsung anbrachte, in welche mittelst passender Handhaben der menschliche Körper eingeschaltet war. Faſste nun diese Seitenschlieſsung einen Theil der Hauptleitung ein, welcher schraubenförmig gebogen war, so empfand man bei jeder Entladung der Batterie eine Erschütterung, welche nicht eintrat, sobald die Seitenschlieſsung eine gleiche Länge des Hauptdrahtes auſserhalb der Schraube begrenzte.

Chemische Zersetzungen, so wie Ablenkungen der Galvanometernadel, konnte keiner dieser Physiker durch den Inductionsstrom der Batterie hervorbringen.

Das Ausbleiben dieser Stromeffecte, namentlich des letzten, muſste eigentlich als Bestätigung der oben erwähnten Annahme Faraday's dienen; und dahin zielte auch die von Rieſs (2) gemachte Beobachtung, daſs bei Wei-

(1) Pogg. Ann. LIV, 322. — (2) Pogg. Ann. XLVII, 60.

tem die stärksten Magnetisirungen durch den Nebenstrom dann erhalten wurden, wenn die secundäre Leitung eine Unterbrechung hatte, an welcher die electrische Flüssigkeit mit einem Funken übergehen mufste. Es war nämlich anzunehmen, dafs durch die Unterbrechung die erste, ungleich gerichtete, der beiden Inductionswellen zurückgehalten wurde. Riefs scheint jedoch auf diese wichtige Thatsache kein grofses Gewicht gelegt zu haben. Da überdiefs das Nichteinwirken auf die Magnetnadel auch andere Erklärungen zuliefs (1), so hielt man es bei der so kurzen Dauer der Entladung für wahrscheinlicher, dafs die beiden im Sinne Faraday's auf einander folgenden Erregungen nur als einfacher Impuls beobachtet werden, oder dafs das Resultat der Induction in der Erzeugung eines einfachen Stroms bestehe (2).

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

Die Richtung desselben suchte Henry aus der Lage der Pole der unter dem Einflusse desselben magnetisirten Stahlnadel zu bestimmen. Da er fand, dafs bei unveränderter Richtung des inducirenden Stroms, sonst aber wechselnden Umständen, die gewonnene Polarität der Nadeln nicht immer gleiche Richtung hatte, so glaubte er, nach näherer Untersuchung dieses Verhaltens, den Schlufs gerechtfertigt: dafs der secundäre Strom seine Richtung mit der Entfernung des Hauptdrahts von dem Nebendraht ändere. Diese Hypothese widerlegte Riefs (3), indem er sowohl durch eigene, wie durch frühere Versuche Savary's den Beweis führte, dafs aus dem in Nähnadeln erregten Magnetismus weder die Stärke noch die Richtung des Inductionsstroms der Batterie sich mit Sicherheit erkennen läfst. Er selbst versuchte das folgende Verfahren: Er setzte die freien Enden des Nebendrahts einander gegenüber auf die entgegengesetzten Flächen einer dünnen Harzplatte, und erhielt

(1) Pogg. Ann. XLVII, 76; LIV, 313. — (2) Ueber die gegen diese Ansicht bereits von Wrede gemachten Einwürfe vgl. Berzelius' Jahresber. XX, 115. — (3) Pogg. Ann. XLVII, 58; LI, 351.

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

dadurch, nach Entladung der Batterie durch den Hauptdraht, Figuren, welche durch Bestreuen der Harzfläche mit Pulver von Schwefel und Mennige, oder auch durch bloſses Anhauchen erkannt wurden. Hieraus ging nun allerdings unzweifelhaft hervor, daſs das electrische Gleichgewicht des Nebendrahts durch den Act, der den Inductionsstrom einleitet, gestört wird, mag nun dieser Strom wirklich erfolgen, oder nicht. Die Beschaffenheit der gebildeten Figuren, da jede derselben aus den beiden Grundformen, die Lichtenberg als positive und negative unterschieden hat, zusammengesetzt war, erlaubte jedoch keinen bestimmten Schluſs auf den electrischen Zustand der Enden, welche sie hervorbrachten. Die Formen beider Figuren zeigten gleichwohl sehr bestimmte Unterschiede, und da diese bei gleicher Richtung des Entladungsstroms stets dieselben blieben, so war wenigstens ein Weg gebahnt, um durch geeignete Abänderung der Versuche darzuthun, daſs die Richtung des secundären Stroms nur von derjenigen des Hauptstroms abhängig ist, aber weder durch die Stärke der Entladung, noch durch den Abstand des erregten vom erregenden Drahte, noch endlich durch die leitende Beschaffenheit des einen oder andern dieser Drähte verändert wird. Nach welcher Richtung der Nebenstrom sich nun wirklich bewege, dieſs hoffte Rieſs (1) mittelst des Condensators bestimmen zu können.

Das eine Ende des Nebendrahts wurde nämlich mit der untern Condensatorplatte verbunden, das andere Ende der oberen bis zum Ueberschlagen des Funkens genähert, wodurch der Condensator eine Ladung empfing. Aus der Beschaffenheit derselben wurde anfangs geschlossen : daſs der Nebenstrom der Batterie unter allen Umständen, welche eine verschieden gerichtete Magnetisirung durch denselben bedingen, im Nebendrahte stets dieselbe Richtung, wie der Entladungsstrom im Hauptdrahte habe. Später (2)

(1) Pogg. Ann. LI, 356. — (2) Repert. d. Phys. VI, 233.

hat jedoch Riefs selbst erklärt, dafs diese Folgerung nicht streng richtig sei, indem er fand, dafs der Condensator nicht selten Ladungen gerade im entgegengesetzten Sinne erhielt. Hierbei dürfte noch weiter hervorzuheben sein, dafs bei der beschriebenen Methode, den Condensator zu laden, die Mitwirkung eines zweiten, entgegengesetzt gerichteten, aber schwächeren Inductionsstroms, in so fern ein solcher vorhanden war, künstlich ausgeschlossen worden war; und dieser Einwurf erhält dadurch um so mehr Gewicht, dafs, so oft das Drahtende, von welchem der Funke überschlug, der an der oberen Condensatorplatte befestigten Kugel sehr nahe stand, gar keine Ladung eintrat.

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

Andere wichtige Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Richtung des Nebenstroms sowohl, wie der Ströme höherer Ordnungen, verschaffte sich Riefs durch Erwärmungsversuche (1). Die Erwärmung des im Luftthermometer ausgespannten Platindrahts ist zwar an und für sich unabhängig von der Richtung des durchgeleiteten Stroms, da sie aber für gleiche Electricitätsmengen im directen Verhältnifs zur Dichtigkeit derselben steht, oder was dasselbe ist, im umgekehrten Verhältnisse zur Zeit, in welcher die gleichen Electricitätsmengen durchströmen, so liefs sich erwarten, dafs äufsere, von der Richtung eines Stroms abhängige Einflüsse, in so fern sie die Dichtigkeit der bewegten Electricität verändern, zugleich eine veränderte Einwirkung auf das Thermometer zur Folge haben müssen und dadurch einen Rückschlufs auf die Stromrichtung selbst erlauben.

Nun hat Riefs die folgenden Beobachtungen gemacht: In dem Schliefsungsbogen der Batterie wurden zwei gleich flache Drahtspiralen eingeschlossen, die entweder von einander entfernt gehalten oder normal bis auf $1/2$ Linie Abstand einander gegenübergestellt werden konnten. Je nachdem

(1) Pogg. Ann. XLIX, 393; L, 1; LI, 177; LXXXI, 428; LXXXIII, 309; letztere Abhandl. auch Berl. Acad. Ber. 1851, 295; Phil. Mag. [4] III, 173; Arch. ph. nat. XIX, 136.

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

nun im zweiten Falle der Entladungsstrom in beiden Spiralen gleichlaufend oder entgegenlaufend war, wurde eine geringere oder stärkere Erwärmung des Luftthermometers erhalten, als im ersten Falle. Es ist klar, dafs die neben einander fliefsenden Theile des Stroms wechselseitig erregend auf die Masse ihrer Leiter eingewirkt haben mufsten. Die Quantität der sich entladenden Electricität konnte dadurch unmöglich geändert worden sein. Die verminderte Wirkung auf das Thermometer, wenn beide Stromtheile gleiche Richtung hatten, konnte daher nur auf einer Verzögerung der Entladung beruhen, die verstärkte Wirkung bei entgegengesetzter Bewegungsrichtung nur auf einer Beschleunigung der Entladung.

Wurde die eine der beiden flachen Spiralen, gesondert von der Hauptleitung, d. h. als Nebendraht, der andern Spirale gegenübergestellt, so äufserte sie keinen merklichen Einflufs auf die wärmende Kraft des Entladungsstroms, ob sie unmittelbar geschlossen oder ganz offen war. Vergröfserte man aber stufenweise den Leitungswiderstand des Nebendrahts durch Drahtzusatz, so verminderte sich die Stärke des Hauptstroms um so auffallender, eine je gröfsere Anzahl Windungen des erregenden Drahts gleichlaufenden Windungen des erregten gegenüberstanden, erreichte bei einer gewissen Gröfse des Leitungswiderstandes einen kleinsten Werth und nahm dann wieder zu. Der im Nebendrahte inducirte Strom wirkt also dann, wenn er in denjenigen Theilen seines Schliefsungsbogens, welche der Induction des Batteriestroms nicht unterworfen sind, mit Leitungshindernissen zu kämpfen hat, auf den Hauptstrom zurück, und der Einflufs dieser tertiären Induction zeigt sich als eine Verzögerung der Entladung, entspricht somit dem wechselseitigen Einflusse zweier Theile der Hauptleitung, in welchen die electrische Flüssigkeit nach gleicher Richtung fliefst.

Wenn zwei parallele Stücke des secundären Bogens einander nahe gebracht werden, so nimmt die Wärmewir-

kung, folglich auch die Stärke des secundären Stroms ab, wenn er beide Stücke nach gleicher Richtung, — sie nimmt zu, wenn er sie in entgegengesetzter Richtung durchläuft. Dasselbe gilt für den tertiären, quaternären Bogen u. s. w. Ströme höherer Ordnung verhalten sich also hinsichtlich der Induction auf die Masse ihrer Leiter ähnlich wie der Batteriestrom.

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

Ist im Nebendraht, entfernt vom inducirenden Einflusse des Hauptstroms, eine flache Spirale eingeschaltet und steht dieser eine gleiche eines tertiären Drahts gegenüber, so hat die Wärmewirkung des secundären Stroms ihren gröfsten Werth, wenn die tertiäre Spirale unmittelbar geschlossen ist; weil in diesem Falle die quaternäre Erregung des tertiären Stroms im secundären Drahte die tertiäre, verzögernde Induction des secundären Stroms in der Masse seines Leiters zum Theile wieder aufhebt. Der secundäre Strom nimmt ab und erreicht allmälig ein Minimum, wenn man den Widerstand der tertiären Leitung durch Drahtzusatz stufenweise vergröfsert. Dieses Minimum liegt weit unter derjenigen Stärke des Nebenstroms, welche bei ganz offener tertiärer Leitung stattfindet.

Ein Verhalten durchaus ähnlicher Art bemerkte Riefs bei den Strömen höherer Ordnung. Er wurde dadurch zu dem Schlusse geführt : dafs die Ströme dritter, fünfter und überhaupt ungerader Ordnung dem Hauptstrome gleichgerichtet sind, und dafs die Ströme zweiter und vierter Ordnung unter sich gleiche Richtung befolgen. Welche diese Richtung sei, betrachtet er vor der Hand als ungewifs, hält aber für wahrscheinlich, dafs auch diese mit der des Hauptstroms übereinstimmen.

Es ist nicht unwichtig, zu bemerken, dafs die Erfahrungssätze, welche diesen Folgerungen zur Grundlage dienten, eine kaum weniger einfache, ja in mehreren Fällen eine weit ungezwungenere Erklärung zulassen, wenn man, ausgehend von dem allgemeinen Grundsatze der Induction, bei der Annahme bleibt, dafs auch die Inductions-

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

ströme der Batterie aus entgegengesetzt gerichteten Wellen bestehen, die bei zwar gleichen Electricitätsmengen ungleiche Bewegungsdauer haben. Diese an und für sich wahrscheinliche Hypothese hat Verdet (1), wie bekannt, durch Polarisationsversuche experimentell gerechtfertigt. Er fand auf diese Weise, übereinstimmend mit Riefs, dafs der beschleunigte Theil des Nebenstroms dem Hauptstrome gleichlaufend ist; abweichend von Riefs machte er dagegen die Beobachtung, dafs derjenige Theil des tertiären Stroms, welcher die gröfste Geschwindigkeit besitzt, sich nach entgegengesetzter Richtung bewegt.

Im Wesentlichen dieselben Resultate erhielt Buff (2), als er anstatt der Leidener Batterie unmittelbar den Conductor der Maschine durch die Hauptleitung sich entladen liefs, während in der Nebenleitung verdünnte Schwefelsäure mit sehr gleichartigen Platinstreifen eingeschaltet war.

Derselbe Strom, welcher die Polarisationseffecte hervorrief, wirkte aber auch direct auf die Galvanometernadel. Mit Hülfe eines langen Multiplicatordrahts konnte man sogar sehr starke Ablenkungen hervorbringen, obschon das Ueberspringen von Funken zwischen den Windungen deutlich zeigte, dafs nicht alle Electricität durch die ganze Drahtlänge lief. Die aus den Ablenkungen der Nadel abgeleitete Richtung der Ströme stimmte mit derjenigen überein, welche sich aus den Polarisationsversuchen ergeben hatte. Es ist demnach wohl nicht zu bezweifeln, dafs für den Fall eines sehr langen Schliefsungsbogens der wirksamste Theil des secundären Stroms die gleiche, der wirksamste Theil des tertiären Stroms die entgegengesetzte Richtung des Hauptstroms verfolgte.

Mit Hülfe eines Multiplicators von nur 30 Windungen und bei metallisch geschlossener Drahtleitung liefs sich auch die schwächere (d. h. verzögerte oder weniger dichte) Inductionswelle direct nachweisen; denn da die stärkere

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 215. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 293.

Stromwelle durch Seitenübergang wenigstens theilweise ihren Weg abkürzte, so erhielt die schwächere, welche ganz durch die Windungen laufen mufste, das Uebergewicht auf die Nadel. Auch bei diesen Versuchen liefs Buff den Funken von dem Conductor einer kräftigen Maschine unmittelbar zu der Hauptleitung überspringen, was den Vortheil gewährte, dafs der Ausschlag der Nadel durch eine ganze Reihe rasch auf einander folgender Entladungen bedeutend vergröfsert werden konnte. Es zeigte sich nun, dafs der Effect sehr wesentlich von der Schlagweite, d. h. von dem Abstande des Conductors von einer Kugel, welche den Anfang der Hauptleitung bildete, abhängig war. Bei ganz geringen Schlagweiten und gut metallischer Schliefsung des Nebendrahts zeigte sich keine Wirkung auf die Nadel, indem jetzt beide inducirten Ströme bei geringer Dichte vollständig durch das Multiplicatorgewinde liefen. Bei zunehmender Schlagweite wuchs allmälig die Ablenkung bis zu einem gewissen Maximum und nahm dann wieder ab. Die gröfsten Ausschläge wurden erhalten, wenn dem stärkeren Theile des Inductionsstroms schon vor dem Eintritt in das Multiplicatorgewinde Uebergangspuncte sich darboten, so dafs er durch Ueberschlagen des Funkens seinen Kreislauf vollenden konnte, ohne durch den Multiplicator zu gehen. Die Richtung des Ausschlags bezeichnete einen Strom, der im secundären Drahte dem Hauptstrome entgegenlief, im tertiären Drahte stets gleiche Richtung mit ihm hatte. Waren die Enden des tertiären Drahts durch eine dünne Luftschicht getrennt, welche vom Strom durchbrochen werden konnte, so zeigte die Nadel des kurzen Multiplicators nur bei den geringeren Schlagweiten auf eine dem Hauptstrome entgegenlaufende Stromwelle; dagegen bei den gröfseren Schlagweiten, also bei kräftigerer Induction und verhältnifsmäfsig geringem Leitungswiderstande, verrieth die Bewegung der Nadel einen Strom von gleicher Richtung mit dem Hauptstrome; also ganz so, wie Riefs für ähnliche Umstände angenommen hat. — Da nun Ver-

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

änderungen in der Stärke der inducirenden Kraft, so wie im Leitungswiderstande der Nebendrähte, einen Einflufs wohl auf die Stärke, aber unmöglich auf die Richtung der Inductionsströme haben können, so folgt : dafs der tertiäre Strom wenigstens aus drei, aber wahrscheinlicher aus vier Wellen zusammengesetzt ist; nämlich aus einer gleichgerichteten von geringer Intensität, die den Strom beginnt, aus einer gleichgerichteten von gröfserer Intensität, welche ihn schliefst, und aus zwei entgegengesetzt laufenden, die in der Mitte liegen. Diese Folge der einzelnen Theile des tertiären Stroms würde der Annahme entsprechen, dafs jede der beiden Wellen des secundären Stroms wieder zwei Ströme zu induciren vermag.

Die beiden Extraströme in der Hauptleitung können ebenfalls mit Hülfe der Magnetnadel nachgewiesen werden. Zu dem Ende wurde ein schraubenförmig gebogener Kupferdraht von 138 Windungen, welcher einen Theil der Hauptleitung bildete, an seinen beiden Enden mit den Enden eines Seitendrahts verbunden, der das Multiplicatorgewinde von 30 Windungen enthielt. Der Hauptdraht bestand also jetzt gleichsam aus zwei Aesten, welche sich später wieder vereinigten und in welche sich der Entladungsstrom vertheilen konnte. Die Nadel wich indessen nur um wenige Grade aus ihrer Ruhelage, wenn der vom positiven zum negativen Conductor der Maschine leitende Bogen ununterbrochen metallisch war. Sowie man aber die Electricität nöthigte, vom positiven Conductor zu der Hauptleitung mittelst stufenweise verstärkter Funken überzuschlagen, nahm die Ablenkung im Sinne des durch den Multiplicator sich verzweigenden Theils des Hauptstroms rasch und sehr bedeutend zu, bis bei einer gewissen Schlagweite ein Maximum des Ausschlags stattfand. Diese auffallende Verstärkung findet eine einfache Erklärung durch die beiden im Schraubendrahte inducirten Ströme; Beide kommen zur freien Entwickelung, da ihnen ein geschlossener Metallkreis von verhältnifsmäfsig geringem Leitungswiderstande geboten

ist. Weil aber der gleichgerichtete, als der stärkere, den Weg durch die Windungen des Multiplicators durch Funkenübergang theilweise abkürzt, so kann der entgegengesetzt laufende, addirt zu dem ohnediefs durch den Multiplicator fliefsenden Theile des Hauptstroms, kräftiger auf die Nadel einwirken. Befindet sich in dem Seitendrahte eine kurze Unterbrechung, so wird der erste Inductionsstrom zurückgehalten, der zweite durchsetzt die Lücke und die Nadel wird nach der andern Seite getrieben.

Induction durch Entladung angehäufter Reibungs-Electricität.

Volta-Induction.

Felici (1) hat versucht, die, übrigens schon lange nicht mehr unbekannten Fundamentalgesetze der Volta-Induction experimentell mit Hülfe der Methode der Differenzialwirkungen darzuthun. D. h. er liefs auf einen Drahtring, in welchem der Strom inducirt werden sollte, zwei andere Ringe einwirken, durch welche der galvanische, inducirende Strom in entgegengesetzten Richtungen circulirte.

Induction durch Torsion.

Eisendraht in die Richtung der erdmagnetischen Anziehung gebracht und stark gedreht, nimmt bekanntlich bleibenden Magnetismus an. Man vermuthete bisher, dafs die Torsion hier ähnlich wie andere magnetische Erschütterungen wirke.

Wertheim (2) hat aber gefunden, dafs die Drehung in diesem Falle in ganz eigenthümlicher Weise einwirkt, indem sie die materiellen Theile nöthigt, sich in Spiralen anzuordnen und dadurch der Materie selbst die Gestalt giebt, welche Ampère den inneren Strömen beilegt.

Die Torsion bringt vorübergehende magnetische Wirkungen hervor, wenn sie selbst vorübergehend ist, und bleibende, wenn sie bleibend ist, und diese Wirkungen können durch keine andere Art mechanischer Einwirkungen erzeugt werden.

Magneto-Induction.

Kurze Zeit nach Faraday's Entdeckung der Rotation eines beweglichen, vom Strome durchflossenen Leiters um die Axe eines Magnets, und umgekehrt der Rotation eines

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 64. — (2) Compt. rend. XXXV, 702; Instit. 1852, 371; Arch. ph. nat. XXI, 223; Phil. Mag. [4] V, 69.

Magneto-Induction. beweglichen Magnets um einen feststehenden Leiter, fand Ampère, dafs ein cylindrischer Magnet bei hinreichender Beweglichkeit um seine eigene Axe rotirt, sobald ein electrischer Strom an einem beliebigen Punkte seiner Aequatorialzone eindringt, und dann aus der Mitte der einen oder anderen seiner Endflächen sich wieder entfernt. Offenbar unterscheidet sich dieser Versuch von den vorhergehenden nur dadurch, dafs hier Magnet und Leiter zugleich an der drehenden Bewegung Theil nehmen. Es ist hierdurch bewiesen, dafs das Feststehen des einen oder anderen nicht wesentlich ist zur Hervorbringung der Erscheinung, in so fern nur durch die Art ihrer Verbindung dafür gesorgt ist, dafs der eine um den andern rotiren kann.

Da den electromagnetischen Bewegungserscheinungen gewöhnlich magnetoelectrische Inductionserscheinungen entsprechen, so liefs sich erwarten, dafs eine solche Reciprocität sich auch bei dem erwähnten Versuche Ampère's ergeben werde; und wirklich ist diefs von Faraday schon in der zweiten Reihe seiner Experimentaluntersuchungen (1) nachgewiesen worden. Er hatte sich die Frage gestellt, ob zur Hervorbringung der Magnetoinduction, bei ganz unveränderlicher Einwirkung der magnetischen Kraft, die blofse Bewegung hinreichend sei, und bestätigte dann die Richtigkeit seiner Vermuthung durch verschiedene Versuche. Zuerst befestigte er eine Kupferscheibe isolirt auf dem Ende eines cylindrischen Magnetstabes, und setzte beide zusammen in Rotation, während das eine Ende des Galvanometerdrahts mit der Mitte, das andere Ende mit dem Rande der Scheibe in Berührung stand. Es bildete sich ein Strom von gleicher Stärke, wie wenn bei derselben Winkelgeschwindigkeit nur die Scheibe gedreht worden, der Magnet aber befestigt gewesen wäre.

Bei einem andern Versuche wurde ein hohler, am einen Ende geschlossener Kupfercylinder auf einen Magnetstab

(1) Phil. Trans. 1832; Pogg. Ann. XXV, 170.

geschoben, so dafs er gleich einer Kappe die eine Hälfte desselben umschlofs. Isolirt an dem Stabe befestigt wurde er zugleich mit demselben in drehende Bewegung versetzt. Ein starker Strom konnte aus der Mitte oder auch vom Rande des Deckels der Kupferkappe abgeleitet werden, wenn das andere Ende des Galvanometerdrahts mit dem unteren Rande derselben in leitender Berührung stand. Richtung und Stärke dieses Stroms waren dieselben, wie wenn der Kupfercylinder allein sich bewegt hatte. Magneto-Induction.

Endlich brachte Faraday die Enden des Galvanometerdrahtes in leitende Verbindung, einerseits mit der Mitte einer Endfläche, andererseits mit der Mitte des cylindrischen Umfangs des Magnetstabs, so dafs dieser selbst einen Theil des Schliefsungsbogens bilden mufste. Die Rotation des Stabs oder vielmehr der zahllosen, parallel neben einander liegenden Magnetlinien, aus welchen man sich den Stab zusammengesetzt vorstellen kann, um die gemeinschaftliche Axe bewirkte auch in diesem Falle einen Inductionsstrom, dessen Richtung ganz mit derjenigen des Stroms übereinstimmte, der in dem Kupfercylinder oder in einem um den feststehenden Stab rotirenden Kupferdraht erzeugt wurde. Diese Richtung wurde durch Umkehrung des Stabes oder der Drehung ebenfalls umgekehrt. Wenn aber der Magnet in Bezug auf seine eigene Axe fortwährend in der nämlichen Richtung gedreht wurde, dann war die Electricität, welche an seinem Aequator oder in dessen Nähe sich ansammelte, stets derjenigen entgegengesetzt, die gleichzeitig an den beiden Polen auftrat. Wird der Magnet parallel der Erdaxe gehalten, mit seinem Südpol gegen den Polarstern gerichtet, so dafs seine oberen Theile bei der Drehung von Westen nach Osten gehen, in Uebereinstimmung mit der Axendrehung der Erde, so kann man positive Electricität an seinen beiden Enden, und negative in der Umgegend seiner Mitte sammeln.

Diese verschiedenen magnet-electrischen Versuche Faraday's lassen sich als Gegenversuche zu electromagneti-

Magneto-Induction. schen Umdrehungen betrachten. In allen fand eine Rotation, entweder des Leiters um die Axe des Magnets herum, oder umgekehrt des letzteren um den ersteren statt.

Der Electricitätserregung, welche durch die Drehung eines Magnets um seine Axe in seiner eigenen Masse bewirkt wird, hat späterhin W. Weber, geleitet von gewissen theoretischen Vorstellungen, den Namen *unipolare Induction* (1) gegeben. Er glaubte damals das Auftreten dieser Inductionserscheinung als Einwurf gegen Ampère's Hypothese der Molecularströme benutzen zu können. Nach der Hand hat er jedoch das Gewicht dieses Einwurfs selbst wieder beseitigt (2).

Um die in dem rotirenden Magnete inducirte Electricität, welche bei unveränderter Richtung der Umdrehung ihre Bewegungsrichtung ebenfalls unverändert beibehält, regelmäſsig und dauernd benutzen zu können, lieſs Weber eine besondere Geräthschaft, eine Art Magneto-Inductionsmaschine construiren. Ein um seine horizontal liegende Axe drehbarer Magnet konnte mittelst eines Räderwerks in beliebig rasche Bewegung versetzt werden. Auf demselben verschiebbar war eine Messingscheibe angebracht, deren Rand unterhalb des Magnets in Quecksilber tauchte. Der eine Ableitungsdraht tauchte in dieses Quecksilber, der andere stand in Verbindung mit der Axe. Die Stärke des entwickelten Stroms zeigte sich der Umdrehungsgeschwindigkeit proportional, und erhielt unter übrigens gleichen Verhältnissen ihren gröſsten Werth, wenn sich die Messingscheibe in der Mitte des Stahlcylinders befand (3). Indessen blieb die Electricitätsmenge, welche vom positiven Ende abgeleitet wurde, bei gleicher Umdrehungsgeschwindigkeit stets derjenigen gleich, welche vom negativen Ende abfloſs, mochte nun die Scheibe auf der Mitte des Stabs sitzen, oder gegen das eine oder das andere Ende hingeschoben sein.

(1) Res. aus den Beob. d. magnet. Vereins 1839, 63; Pogg. Ann. LII, 353. — (2) Abhandl. d. Sächs. Gesellsch. d. Wiss. 1846, 305. — (3) Pogg. Ann. LII, 378.

Magneto-Induction.

Die in dem Vorhergehenden beschriebene Klasse von Inductionserscheinungen ist, wie es scheint, in den letzten zwölf Jahren ziemlich unbeachtet geblieben. Seit einiger Zeit hat Plücker (1) denselben seine Aufmerksamkeit zugewendet, und eine Reihe von Versuchen ähnlicher Art, wie die vorher erwähnten, welche er in mannichfaltiger belehrender Abwechslung ausführte, bekannt gemacht. Auch hat er verschiedene, zum Gebrauche für Vorlesungen ganz besonders empfehlenswerthe Geräthschaften beschrieben, die unter seiner Leitung angefertigt worden sind, und welche das Eigenthümliche besitzen, daſs sie unter dem Einflusse galvanischer Ströme als electromagnetische Umdrehungsapparate dienen können, dahingegen durch äuſsere Kräfte in Rotation versetzt magnetoelectrische Ströme hervorbringen. Die Reciprocität beider Wirkungsweisen wird dadurch in sehr anschaulicher Weise dargethan. Ein Inductionsstrom durch Rotation, welchem ein electromagnetischer Gegenversuch nicht entspricht, kann nicht stattfinden. Z. B. durch die Umdrehung eines Magnetstabs neben einem parallelen Draht, der sich nicht bewegt, oder im Innern eines feststehenden Kupfercylinders (den man als ein System im Kreise geordneter Streifen betrachten kann), läſst sich kein Strom erzeugen, weil während jeder Umdrehung des Magnets die Wirkungen entgegengesetzter Bewegungen sich wechselseitig aufheben.

Um die Richtung des durch Drehung eines Magnets inducirten Stroms, oder, wenn kein äuſserer Leiter sich vorfindet, die Art der electrischen Vertheilung zu bestimmen, bezieht sich Plücker in ähnlicher Weise wie Faraday auf die Umwälzung der magnetischen Erde um ihre Axe. »Die Erde«, sagt er dann weiter, »ist hier nur als ein Beispiel angeführt. Aber auch in der Wirklichkeit muſs sich unter dem Aequator und in den Tropengegenden negative, unter den beiden Polen und in ihrer Nähe positive

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 352.

Magneto-Induction. Electricität ansammeln, deren Spannung nach der gemäfsigten Zone hin immer mehr abnimmt. Sollte nicht die durch die inducirende Kraft des Erdmagnets in der heifsen Zone erregte negative Electricität, von den in Menge aufsteigenden Wasserdünsten getragen, eine reiche Quelle atmosphärischer Electricität abgeben? Sollte nicht in höheren Breitegraden ebenso, nur der geringeren Verdunstung wegen in schwächerem Mafse, die positive Electricität in die Luft steigen? Dann müfste freilich die ursprüngliche Electricität der Wolken in der heifsen Zone die negative, in der kalten die positive sein. Sollte nicht die positive in der nächsten Umgebung der Pole, wo ihr Dünste als Träger fast gänzlich fehlen, das Nord- und Südlicht erzeugen?«

Plücker geht jedoch auf eine nähere Betrachtung dieser Fragen vorläufig nicht ein; er begnügt sich, dieselben einfach hingestellt zu haben, ohne eine solche Erklärung der atmosphärischen Electricität jetzt schon vertreten zu wollen.

Auf die folgenden Arbeiten: von Sinsteden (1), über die Natur der Spannungselectricität in ungeschlossenen Inductionsspiralen; von Koosen, zur Theorie der Saxton'schen Maschine (2); von Koosen, über den Inductionsstrom der electromagnetischen Maschine (3); und von demselben Verfasser, über die electromagnetische Wirkung electrischer Ströme von sehr kurzer Dauer (4), werden wir in unserem nächsten Berichte zurückkommen.

Commutator. Felix de Fauconpret (5) hat einen Commutator beschrieben, welcher dienen kann, um nach Bedürfnifs die beiden Inductionsströme gleich zu richten, oder auch den einen auszuschliefsen. Die Einrichtung ist übrigens ziemlich complicirt und läfst sich ohne Zeichnung nicht deutlich machen.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 465. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 386. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 226. — (4) Pogg. Ann. LXXXVII, 514. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 155; Pogg. Ann. LXXXVIII, 590.

Unorganische Chemie.

O. L. Erdmann (1) hat sich mit Recht dagegen ausgesprochen, dafs noch in neuester Zeit veröffentlichten Atomgewichtstabellen theilweise Atomgewichte zu Grunde gelegt wurden, wie sie früher von Berzelius angenommen worden waren, die aber durch spätere genauere Untersuchungen, namentlich die durch Erdmann und Marchand gemeinsam ausgeführten, erhebliche Berichtigungen erfahren haben. Er hat zugleich noch einmal hervorgehoben, wie sinnlos die Aufführung einer langen Reihe von Decimalen an Atomgewichtszahlen ist, die oft selbst in den Einheiten unsicher sind. — Erdmann theilt hierbei noch mehrere Atomgewichtsbestimmungen mit, die von ihm und Marchand gemeinschaftlich ausgeführt wurden, aber nicht so übereinstimmende und sichere Resultate ergaben, dafs diese als endgültige hätten betrachtet werden können. Das Atomgewicht des Nickels fanden sie nach Versuchen, wo Nickeloxydul durch Wasserstoff reducirt wurde, = 29,1 bis 29,3, und Erdmann hält die kleinste Zahl für die der Wahrheit am nächsten kommende. Für das Selen ergab die Analyse von wiederholt sublimirtem und schön krystallisirtem Selenquecksilber das Atomgewicht im Mittel = 39,3.

Allgemeines. Ueber die Atomgewichte der Elemente.

(1) J. pr. Chem. LV, 193; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 66.

Ueber die Atomgewichte der Elemente.

Kremers (1) hat darauf aufmerksam gemacht, dafs die Aequivalentgewichte mehrerer Elemente Differenzen zeigen, die annähernd = 8 sind (2); ferner darauf, dafs die Aequivalentgewichte mancher Metalle (Mg, Ca, Fe u. a.) nahezu Producte von 4 mit ungeraden Zahlen, die Aequivalentgewichte mancher Metalloïde (O, S, P, Se u. a.; auch das Titan rechnet er hierher) Producte von 4 mit geraden Zahlen sind. — Liebig (3) hat in einem Briefe an Andrews hervorgehoben, dafs solche Regelmäfsigkeiten — wie der Umstand, dafs die Aequivalentgewichte mehrerer Elemente genaue Multipla von dem Aequivalentgewicht des Wasserstoffs sind; dafs die Aequivalentgewichte mehrerer Elemente in sehr einfachen Zahlenverhältnissen zu einander stehen — nur etwas Factisches, nicht etwas theoretisch Begründetes sind; er weist darauf hin, dafs kein Grund vorhanden ist, wefshalb die Verhältnisse zwischen den Aequivalentgewichten der Elemente nur durch Bruchzahlen, und nicht mitunter auch durch ganze Zahlen ausgedrückt sein sollten, und dafs das Gesetz, welches diesen Zahlen zu Grunde liegt, uns eben so unbekannt ist, wie die absoluten Gewichte der Atome selbst.

F. Bädeker (4) hat der Wollaston'schen Aequivalentenscala eine neue und zweckmäfsige Einrichtung gegeben, und die Ausführung von Rechnungen mittelst eines solchen mechanischen Hülfsmittels auch auf die Mischung verschieden starker Säuren u. a. zu einer Flüssigkeit von bestimmter Stärke ausgedehnt (5).

Ueber die chemische Verwandtschaft.

Untersuchungen von Bunsen über die chemische Verwandtschaft, von welchen im Jahre 1852 nur einzelne Resultate auszugsweise (6) bekannt geworden sind, während

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 56. — (2) Vgl. Pettenkofer's Betrachtungen, Jahresber. f. 1851, 292. — (3) Chem. Gaz. 1852, 380; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 256; Instit. 1852, 347. — (4) Chemische Rechentafel, Elberfeld 1852. — (5) Arch. Pharm. [2] LXX, 1. — (6) Compt. rend. XXXV, 835; Instit. 1852, 395; Phil. Mag. [4] V, 147.

Ueber die chemische Verwandtschaft.

die vollständigere Publication (1) dem Jahre 1853 angehört, werden im folgenden Jahresberichte besprochen werden. Dahin verschieben wir auch den Bericht über Untersuchungen von Debus (2) über denselben Gegenstand, die wir mit den von demselben Forscher 1853 veröffentlichten zusammenfassen werden.

Th. Woods (3) hat seine Ansichten über chemische Verbindung mitgetheilt. Er ist der Ansicht, dafs der Abstand zwischen den kleinsten Theilchen eines Körpers in der innigsten Beziehung zu der ganzen Natur des Körpers stehe, dafs kleinste Theilchen überhaupt Einen Körper bilden, wenn sie in unmerklich kleinem Abstand von einander sich befinden. Chemische Wirkung bestehe allgemein in der Veränderung der Abstände kleinster Theilchen von einander; chemische Verbindung zwischen einfachen Körpern trete ein, wenn die kleinsten Theilchen der einfachen Körper in geringeren Abstand unter sich kommen, als der zwischen den kleinsten Theilchen eines und desselben Körpers vorhandene ist; Zersetzung durch Wahlverwandtschaft trete dann ein, wenn von den in Wechselwirkung gebrachten Substanzen die kleinsten Theilchen von zweien unter Bildung einer neuen Verbindung sich auf geringeren Abstand nähern können. Ein Mafs für die Affinität, die sich in der Verringerung des Abstands zwischen den kleinsten Theilchen äufsere, sei die bei ihrer Wirkung sich entwickelnde Wärme. Hinsichtlich Wood's Untersuchungen über letztere vgl. S. 28.

Jacquelain (4) spricht in einer Mittheilung über die multiplen Proportionen die Ansicht aus, zwei einfache oder zwei zusammengesetzte Substanzen vereinigen sich unmittelbar nur in einem einzigen Verhältnifs, aber die entstehende Verbindung könne sich mit einem der Bestandtheile weiter verbinden, u. s. w. Das Gesetz der multiplen Pro-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 187. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 103. — (3) Phil. Mag. [4] IV, 370. — (4) Instit. 1852, 378.

Ueber die chemische Verwandtschaft.

portionen sei nur in so fern wahr, als es ein Resultat der analytischen Chemie, ein Factum ausspreche; aber es sei nicht wahr, dafs sich Ein Körper unmittelbar mit verschiedenen Mengen eines andern Körpers verbinden könne.

Berthollet's Satz, dafs bei der Einwirkung einer Säure auf ein in Lösung befindliches Salz die beiden Säuren sich im Verhältnifs ihrer chemischen Massen in die Base theilen, wie wenn vorher keine Verbindung existirt hätte, wird von Malaguti (1) dahin gedeutet, dafs von einer schwachen Säure zur Bewirkung der Theilung mehr, als von einer starken nöthig sei, und dafs zwei gleichstarke Säuren sich in die Basis im Verhältnifs der von ihnen vorhandenen Atome theilen. Er schliefst weiter, dafs die Zersetzung zweier Salze durch doppelte Wahlverwandtschaft, wenn sich Nichts ausscheidet, vollständiger sein mufs, wenn die stärkste Säure und die stärkste Basis nicht schon ursprünglich in einem und demselben Salze zusammen angewendet werden; und dafs bei zwei Experimenten, wobei man von entgegengesetzten Ausgangspunkten operirt, doch derselbe Effect eintreten mufs, d. h., dafs z. B. bei Einwirkung von 1 Aeq. essigs. Baryt und 1 Aeq. salpeters. Bleioxyd in der Flüssigkeit salpeters. Baryt und salpeters. Bleioxyd in demselben Verhältnifs enthalten sind, wie bei Einwirkung von 1 Aeq. salpeters. Baryt und 1 Aeq. essigs. Bleioxyd. Um je mehr von den Salzen in dem einen Fall zersetzt wird, um so weniger wird von den Salzen in dem andern Fall zersetzt werden, so dafs die *Zersetzungscoëfficienten* für beide Fälle sich zu 100 ergänzen müssen, wenn man mit Malaguti als Zersetzungscoëfficient die, auf 100 Salz bezogene, relative Menge eines Salzes bezeichnet, welche bei der Einwirkung eines anderen Salzes (stets vorausgesetzt, dafs Alles gelöst bleibt) zersetzt wird. So z. B., wenn

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 198; im Ausz. Compt. rend. XXXV, 945; Instit. 1852, 418; Arch. ph. nat. XXII, 386; Pharm. Centr. 1853, 75.

1 Aeq. schwefels. Kali und 1 Aeq. essigs. Natron auf einander einwirken und dann noch $^{64}/_{100}$ des angewendeten schwefels. Kalis als solches vorhanden sind, ist nach Malaguti's Ausdrucksweise der Zersetzungscoëfficient = 36. Zur Ermittelung der Zersetzungscoëfficienten wählte Malaguti je zwei in Wasser lösliche und ohne Fällung mischbare, durch Alkohol nicht zersetzbare Salze, deren eins in Alkohol unlöslich ist, und die bei ihrer Umsetzung wenigstens Ein in Alkohol unlösliches Salz geben; die wässerige Lösung der gemischten Salze wurde (meist vorher erhitzt und wieder abgekühlt oder nach längerem Stehen in der Kälte) in das 14- bis 30fache Volum Alkohol gegossen, der Niederschlag analysirt, und aus den Resultaten auf die Menge geschlossen, welche von den ursprünglich angewendeten Salzen sich umgesetzt hatte. Die Frage, inwiefern der Alkohol selbst auf das Endresultat der Versuche Einfluſs ausüben könne, verneint Malaguti im Wesentlichen; doch stellt er das Empirische der von ihm gefundenen Resultate als die Hauptsache hin, nämlich die Bestimmung, ob bei der Einwirkung zweier Salze erst unter dem Einfluſs des Wassers und dann unter dem des Alkohols der gröſsere Theil der angewendeten Salze noch bestehend bleibt oder umgesetzt ist, und in welcher ungefähren Menge. Die von ihm gefundenen Resultate, ausgedrückt durch den oben erläuterten Zersetzungscoëfficienten, sind in nachfolgender Tabelle zusammengestellt:

Ueber die chemische Verwandtschaft.

Salze	Zers.-Coëff.	Salze	Zers.-Coëff.
Essigs. Kali Salpeters. Bleioxyd	92,0	Essigs. Bleioxyd Salpeters. Kali	9,0
Chlorkalium Schwefels. Zinkoxyd	84,0	Chlorzink Schwefels. Kali	17,6
Essigs. Baryt Salpeters. Bleioxyd	77,0	Essigs. Bleioxyd Salpeters. Baryt	22,0
Chlornatrium Schwefels. Zinkoxyd	72,0	Chlorzink Schwefels. Natron	29,0
Essigs. Baryt Salpeters. Kali	72,0	Essigs. Kali Salpeters. Baryt	27,0
Essigs. Kali Salpeters. Strontian	67,0	Essigs. Strontian Salpeters. Kali	36,0

Salze	Zers.-Coëff.	Salze	Zers.-Coëff.
Essigs. Strontian Salpeters. Bleioxyd	65,5	Essigs. Bleioxyd Salpeters. Strontian	33,0
Essigs. Kali Schwefels. Natron	62,0	Essigs. Natron Schwefels. Kali	36,5
Chlorkalium Schwefels. Manganoxydul	58,0	Chlormangan Schwefels. Kali	42,5
Chlorkalium Schwefels. Magnesia	56,0	Chlormagnesium Schwefels. Kali	43,0
Chlornatrium Schwefels. Magnesia	54,5	Chlormagnesium Schwefels. Natron	45,8

Ueber die chemische Verwandtschaft.

Die Zersetzungscoëfficienten sind dann gröſser, wenn in den ursprünglich angewendeten Salzen die stärkste Säure und die stärkste Basis getrennt, nicht in einem und demselben Salz vereinigt, sind. Eine Ausnahme zeigt sich nur bei der Einwirkung von Salpetersäure, Essigsäure, Kali und Baryt, wo der gröſsere Zersetzungscoëfficient auftritt, wenn anfänglich die Salpetersäure nicht an den Baryt, sondern an das Kali gebunden ist, wie wenn das Kali eine schwächere Base wäre, als der Baryt. Auf denselben Schluſs hindeutende Resultate erhielt Malaguti, als er die Einwirkung von Kali auf salpeters. Baryt (wo der Zersetzungscoëfficient 6,9 gefunden wurde) und von Baryt auf salpeters. Kali (wo sich der Zersetzungscoëfficient = 93,6 ergab) nach der oben angegebenen Methode, mit Anwendung von Holzgeist an der Stelle von Weingeist, untersuchte.

Debus (1) hat allgemeinere Betrachtungen über die Selbstzersetzung chemischer Verbindungen mitgetheilt, die Umwandlung, welche einzelne Substanzen einige Zeit nach ihrer Darstellung ohne alle äuſsere Veranlassung erleiden. Er denkt sich in solchen Fällen die schwächeren chemischen Affinitäten, welche bei der Bildung der Verbindungen überwunden wurden, fortdauernd wirkend und mit der Zeit den Erfolg bedingend, und glaubt, daſs eine schwächere Affinität durch Wirkung während längerer Zeit eine stärkere Affinität überwinden könne.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 284; im Ausz. Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 243.

In den früheren Berichten wurden wiederholt Arbeiten über den eigenthümlichen Zustand des Sauerstoffs besprochen, in den er durch Einwirkung der Electricität, des langsam verbrennenden Phosphors u. a. versetzt wird, und in welchem er sich durch erhöhtes Vermögen, Oxydation zu bewirken, auszeichnet. Ueber den Sauerstoff in diesem Zustand, der gewöhnlich als *erregter Sauerstoff* oder *Ozon* bezeichnet wird, sind auch 1852 zahlreiche Mittheilungen erschienen. Sauerstoff; Ozon.

Schönbein (1) hat seine Versuche über den Einflufs des Quecksilbers auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs fortgesetzt. Er hatte früher (2) gefunden, dafs der gewöhnliche Sauerstoff durch Berührung mit Quecksilber ähnliche Eigenschaften erhält, wie der durch Electricität oder Phosphor veränderte oder ozonisirte, dafs er in den s. g. erregten, kräftiger wirkenden Zustand übergeführt wird. Er theilt jetzt weitere Beobachtungen über Oxydationswirkungen mit, die durch Sauerstoff in Berührung mit Quecksilber hervorgebracht werden. Jodzink in wässeriger Lösung, mit Luft und Quecksilber geschüttelt, wird theilweise zersetzt unter Ausscheidung von Zinkoxyd nnd Freiwerden von Jod, welches sich dann mit Quecksilber und unzersetztem Jodzink zu Jodquecksilberzink vereinigt. Jodeisen giebt, gelöst mit Quecksilber und Luft geschüttelt, Jodquecksilbereisen, und Eisenoxyd nebst etwas grünem Quecksilberjodür wird ausgeschieden; Jodkaliumlösung ebenso behandelt wird bald etwas alkalisch und enthält dann Jodquecksilberkalium. Aehnliche Wirkungen, dafs nämlich bei dem Schütteln mit Quecksilber und Luft zunächst der Sauerstoff der letztern kräftig oxydirend wirkt, sind es

(1) J. pr. Chem. LV, 1; Pharm. Centr. 1852, 246. Später (J. pr. Chem. LVI, 353) theilte Schönbein auch noch Versuche darüber mit, dafs durch Schütteln mit Quecksilber und Luft blaue und rothe organische Farbstoffe, wie durch Ozon, zerstört werden. — (2) Jahresber. f. 1851, 299.

Ozon. nach Schönbein, welche unter diesen Umständen die Zersetzung des Ferrocyankaliums zu Cyanquecksilbereisenkalium, Eisenoxyd und Kali, die Zersetzung des Schwefelwasserstoffs zu Wasser und Schwefelquecksilber, die des Chlorwasserstoffs und des Cyanwasserstoffs in ähnlicher Weise bedingen.

In neueren Versuchen über den Einflufs des Phosphors auf die chemische Thätigkeit des Sauerstoffs fand Schönbein (1), dafs 1 Gewichtstheil Phosphor bei anhaltendem Schütteln mit Luft und Indigolösung, zuletzt bei einer dem Siedepunkt der Flüssigkeit nahen Temperatur, so viel freies Ozon erzeugt, um bis zu 660 Gewichtstheilen der von ihm als normalen angenommenen Indigolösung (2) zu bleichen; es wird hierbei der Phosphor zuletzt zu Phosphorsäure, und auch bei dem Uebergang der phosphorigen Säure in Phosphorsäure wird nach Schönbein Sauerstoff ozonisirt. 660 Grm. jener Indigolösung brauchen, mit Salzsäure und dann erhitzt mit chlorsaurem Kali versetzt, 1,1 Grm. des letzteren Salzes zur Zerstörung der blauen Farbe; der Sauerstoffmenge in diesem Gewicht chlors. Kalis setzt Schönbein das Gewicht des ozonisirten Sauerstoffs gleich, welcher die Farbe von 660 Grm. der Normalindigolösung zerstört, und schliefst hiernach, dafs bei der Umwandlung von 1 Grm. Phosphor zu Phosphorsäure 0,430 Grm. freies Ozon gebildet werden, $^1/_3$ von dem Gewicht des Sauerstoffs, welcher 1 Grm. Phosphor zu Phosphorsäure macht und nach Schönbein's Ansicht sich gleichfalls bei der Vereinigung mit Phosphor in dem erregten Zustand (als Ozon) befindet.

Schönbein (3) giebt ferner an, dafs Stibäthyl bei dem Schütteln mit Luft und Indigotinctur diese rasch entfärbt, und er betrachtet Stibäthyl als einen noch kräftigeren Er-

(1) J. pr. Chem. LV, 11; Pharm. Centr. 1852, 249. — (2) Vgl. über dieselbe Jahresber. f. 1851, 298, wo Zeile 23 v. o. statt „10 Grm. Phosphor" „0,5 Grm. Phosphor" zu lesen ist. — (3) J. pr. Chem. LVI, 354.

reger für den Sauerstoff, als selbst den Phosphor. Er theilte endlich noch Versuche mit (1) über die vermehrte Oxydation bei Schütteln von Eisenfeile mit wässerigem Eisenoxydulsalz und Luft, die Oxydation des Zinks bei dem Schütteln mit Wasser, Jodzink und Luft, und die dabei vorgehende Erregung des Sauerstoffs. Ozon.

In einer Mittheilung über den im Eisenoxyd und in der Untersalpetersäure enthaltenen Sauerstoff sucht Schönbein (2) darzuthun, dafs das Eisenoxyd in Säuren gelöst (nicht aber für sich, wasserfrei oder als Hydrat) erregten Sauerstoff in sich enthalte, sofern es in diesem Zustand auf Guajactinctur, Indigolösung, Schwefelwasserstoff, Jodkalium u. a. ebenso wie Ozon wirkt. Als erregter Sauerstoff seien in der Untersalpetersäure die 2 Aeq. Sauerstoff enthalten, durch deren Zutritt zu 1 Aeq. Stickoxyd diese Säure entsteht. Schönbein hebt die Analogieen zwischen dem chemischen Verhalten der Untersalpetersäure, des Chlors, Jods und Broms hervor, zur Unterstützung der von ihm vertheidigten Ansicht, dafs die letzteren Substanzen sauerstoffhaltig seien, und zwar den Sauerstoff in der Modification als Ozon in sich enthalten. — Weiter hat er (3) die Beziehungen des erregten Sauerstoffs zur Electricität, zum Magnetismus und zum Lichte besprochen und zu zeigen gesucht, dafs auch in diesen Beziehungen der erregte Sauerstoff (das Ozon) Analogie mit dem Chlor, Jod und Brom zeige und das Verhalten der letzteren Substanzen wohl auf einem Gehalt an erregtem Sauerstoff beruhe. Gehalt an erregtem Sauerstoff bringe Färbung hervor, um so stärkere, je erregter der Sauerstoff durch Temperaturerhöhung sei, und Schönbein stellt Beobachtungen zusammen und theilt neue mit, wonach die Färbung mehrerer Oxyde und Sauerstoffsäuren, des Jods und des Broms bei niedrigeren Temperaturen viel blasser ist, als bei höheren.

(1) J. pr. Chem. LVI, 354. — (2) J. pr. Chem. LV, 129. — (3) J. pr. Chem. LV, 135.

Ozon. Fremy und E. Becquerel (1) haben, als ersten Theil einer Untersuchung über die Eigenschaften electrisirter Substanzen, Beobachtungen über den mittelst Electricität erregten Sauerstoff mitgetheilt. Sie fanden Schönbein's und Marignac's Angaben über die Eigenschaften des bei der Zersetzung des Wassers durch eine galvanische Batterie freiwerdenden Sauerstoffs bestätigt; doch ist in dem so dargestellten Sauerstoffgas stets nur eine sehr geringe Menge von erregtem Sauerstoff enthalten, so dafs sein Volum durch Einwirkung von Jodkalium nicht merklich verringert wird. — Die Funken, welche bei dem Unterbrechen eines galvanischen Stroms zwischen Platinspitzen sich zeigten und einen Lichtbogen bildeten, der fein zertheiltes Platin enthielt, erregten das Sauerstoffgas nicht. Doch ist dieser Lichtbogen, gleichzeitig durch Electricität und die feine Zertheilung des Platins wirkend, fähig, die Verbindung verschiedener Gase zu bedingen; so die des Stickstoffs und des Sauerstoffs zu Salpetersäure, der schwefligen Säure und des Sauerstoffs zu Schwefelsäure, des Stickstoffs und des Wasserstoffs zu Ammoniak. — Die durch einen Inductionsstrom hervorgebrachten electrischen Funken erregten den Sauerstoff, geradeso wie die Funken einer gewöhnlichen Electrisirmaschine. — Reiner und trockener Sauerstoff, in Glasröhren eingeschmolzen, wurde durch anhaltendes Ueberschlagen electrischer Funken längs der äufseren Glaswandung erregt; ein darin befindliches, mit Stärkmehlkleister und Jodkalium bestrichenes Papier wurde unter diesen Umständen bald blau gefärbt, während bei gleichem Verfahren ein in Wasserstoff befindliches derartiges Papier nicht verändert wurde. — Sauerstoff, aus den verschiedensten Substanzen dargestellt und möglichst gereinigt, läfst sich durch Electricität erregen. Wird aus so

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 62; die Resultate auch Compt. rend. XXXIV, 399; J. pharm. [3] XXI, 325; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 203; Pharm. Centr. 1852, 263; Phil. Mag. [4] III, 548; Chem. Soc. Qu. J. V, 272.

behandeltem Sauerstoffgas der erregte Theil mittelst Jodkalium entfernt, so läfst sich der Rest durch abermalige Einwirkung der Electricität wiederum in den erregten Zustand bringen. — Bei dem Electrisiren von reinem Sauerstoff in verschlossenen Gefäfsen ist für die ersten Stunden die Menge des erregt gewordenen Sauerstoffs der Zeit proportional, während welcher die Einwirkung der Electricität andauerte; später nimmt diese Menge wieder ab, weil wahrscheinlich bei längerer Einwirkung des electrischen Funkens ein Theil des zuerst erregt gewordenen Sauerstoffs wieder in die gewöhnliche Modification zurückgeführt wird. Steht mit dem Sauerstoffgas eine Substanz in Berührung, welche den erregten Sauerstoff aufnehmen kann (feuchtes Quecksilber, Jodkaliumlösung, feuchtes Silber), so findet bei andauernder Einwirkung der Electricität eine regelmäfsig zunehmende Erregung des Sauerstoffs und dem entsprechend Absorption statt, die bei hinlänglicher Dauer des Versuchs vollständig sein kann. In Glasröhren, welche reines Sauerstoffgas nebst etwas feuchtem Jodkalium oder Silber enthielten, entstand bei tagelanger Einwirkung der Electricität ein luftleerer Raum, indem hier aller Sauerstoff in den erregten Zustand übergeführt und absorbirt wurde. — Fremy und E. Becquerel schlagen schliefslich vor, für den erregten Sauerstoff die Benennung *Ozon* aufzugeben, und ihn als *electrisirten Sauerstoff* zu bezeichnen. Ozon.

Schönbein (1) erklärt sich gegen diese letztere Benennung, weil sie auf die mittelst Phosphor oder anderer chemischer Mittel dargestellte Modification des Sauerstoffs nicht anwendbar sei, auch der kürzere Name Ozon sich besser zur Benennung von Verbindungen, welche diese Modification enthalten, eigne, als der längere von Fremy und Becquerel vorgeschlagene. Er bekämpft die von de la Rive (2) ausgesprochene Ansicht, dafs das gewöhnliche

(1) J. pr. Chem. LVI, 343; Phil. Mag. [4] IV, 542; Instit. 1853, 111. — (2) Arch. ph. nat. XIX, 294.

Ozon. Sauerstoffgas aus zusammengesetzteren, eine gröfsere Anzahl von Atomen in sich schliefsenden Molecülen Sauerstoff bestehe, das Ozon hingegen aus einzelnen Atomen, und dafs letzteres wegen der gröfseren Zertheilung, in dem sich in ihm die Atome befinden, kräftiger oxydirend wirke, ähnlich wie die Körper im Entstehungszustand, ehe sich noch ihre Atome zu Molecülen an einander gelagert haben, stärkere Affinitäten äufsern. Schönbein hält diese Ansicht für unbewiesen, und glaubt nicht, dafs sie mit der Umwandlung des Ozons in gewöhnlichen Sauerstoff bei höherer Temperatur, den so verschiedenen Wirkungen des Ozons und des Sauerstoffs auf den Thierorganismus u. a. in Einklang zu bringen sei. — Osann (1) unterscheidet das gewöhnliche Sauerstoffgas als thermischen Sauerstoff von dem Ozon als electrischem Sauerstoff.

Behufs der quantitativen Bestimmung des Ozons schüttelt Schönbein (2) die ozonhaltige Luft mit Indigotinctur, welche er in kleinen Mengen so lange zusetzt, als sie entfärbt wird; die Entfernung des Ozons aus der Luft wird mittelst eines Streifens Jodkaliumpapier constatirt, welches sich dann darin nicht mehr bläut. Die Menge der verbrauchten Indigolösung ist der Mafsstab für die Menge des vorhandenen Ozons. Schönbein wendet als Normalflüssigkeit hierzu eine Indigolösung an, von welcher 10 Grm., mit Salzsäure versetzt und erhitzt, so viel chlors. Kali, dafs darin 1 Milligramm Sauerstoff enthalten ist, zur Zerstörung der blauen Farbe bedürfen, und betrachtet 10 Grm. derselben als 1 Milligramm Ozon entsprechend. Atmosphärische Luft, die nur $\frac{1}{500000}$ Ozon enthielt, fand er noch deutlich nach letzterem riechend.

Osann (3) hat auf Schönbein's Zweifel, ob das Ozon ein von dem des Sauerstoffs verschiedenes Atomgewicht besitze (4), geantwortet, ohne indefs neue Thatsachen

(1) J. pr. Chem. LVII, 263. — (2) J. pr. Chem. LVI, 349; Phil. Mag. [4] IV, 545. — (3) J. pr. Chem. LVII, 257. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 299.

beizubringen. Er fand, dafs feuchtes mit Jodkaliumkleister bestrichenes Papier an dér Luft auf Zinkplatten liegend viel stärker gebläut wird, als auf anderen Metallen befindliches oder frei hängendes, und schreibt die Zersetzung des Jodkaliums auf Rechnung der Oxydation des Zinks. Ozon.

Gräger (1) hat in Mühlhausen vom December 1850 bis zum Juni 1851 täglich dreimal die Bläuung des mit Jodkaliumkleister bestrichenen Papiers an der Luft untersucht; der Ozongehalt der Atmosphäre scheint ihm hiernach während der Nacht am gröfsten zu sein, ohne dafs indefs dieses Resultat auf Rechnung der zu dieser Zeit meist stärksten Feuchtigkeit zu setzen wäre; hinsichtlich einer Abhängigkeit der Ozonreaction von der Windrichtung ergab sich nur unsicher, dafs den südwestlichen Winden ein Maximum des Ozongehalts zukomme.

Kremers (2) hat Betrachtungen über das Krystallwasser, sein Verhältnifs zur Constitution und Löslichkeit der Salze und sein Verhalten bei chemischen Zersetzungen mitgetheilt. Er bespricht, dafs im Allgemeinen die an Krystallwasser reicheren Salze auch die leichter löslichen seien; wie der Gehalt an Krystallwasser nach der Temperatur oder nach dem Gehalt an verschiedenen Elementen in sonst ähnlich zusammengesetzten Salzen verschieden sei; dafs die bei Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft entstehenden Salze im Allgemeinen weniger Krystallwasser binden können, als die ursprünglichen Salze, und dafs Verdichtung der einzelnen Bestandtheile eines Salzes und Verlust der Fähigkeit, Krystallwasser zu binden, sich im Allgemeinen stets begleiten. Ein vollständigerer Auszug aus dieser Abhandlung läfst sich nicht wohl in Kürze geben. Wasserstoff. Wasser.

H. Rose hat seine Untersuchungen über den Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen (3) fortgesetzt. Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 278; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 298. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 375. — (3) Ueber seine früheren Untersuchungen vgl. Jahresber. f. 1851, 300 ff.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Er untersuchte zunächst die Verbindungen des Zinkoxyds mit Kohlensäure und Wasser (1), die er zahlreicher fand, als die ähnlichen der von ihm früher untersuchten Metalloxyde. Bei der Fällung des schwefels. Zinkoxyds mittelst kohlens. Natrons erzeugen sich sehr mannichfaltige Verbindungen zwischen kohlens. Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat, die zum Theil schon beim Trocknen, indem Kohlensäure durch Wasser ausgetrieben wird, sich in der Zusammensetzung ändern. — Aus concentrirten Lösungen gleicher Atomgewichte beider Salze bildete sich in der Kälte vorzugsweise die Verbindung 2 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) + HO, welche bei 60° unverändert blieb, bei 100° getrocknet aber die Zusammensetzung 4 (ZnO, CO_2) + 7 (ZnO, HO) + HO zeigte. Sehr verdünnte kalte, und auch concentrirte kochende Lösungen gaben vorzugsweise einen Niederschlag ZnO, CO_2 + 2 (ZnO, HO) mit verschiedenen Mengen von Wasser vereinigt; bei einem Ueberschusse von kohlens. Natron bildeten sich, je nachdem die Fällung in der Kälte oder bei etwas erhöhter Temperatur geschah, Verbindungen, die etwas mehr Kohlensäure enthielten. Bei Fällung von sehr grofsen Quantitäten und Beobachtung der von der preufsischen Pharmacopoe vorgeschriebenen Verhältnisse und Anwendung einer nur etwas erhöhten Temperatur scheint sich immer ein Niederschlag von der Zusammensetzung ZnO, CO_2 + ZnO, HO (bei 100° getrocknet) zu bilden. — Bei Fällung des schwefels. Zinkoxyds mit zweifach-kohlens. Natron enthalten die Niederschläge mehr Kohlensäure. Bei dem Trocknen der feuchten Niederschläge im leeren Raum entweicht viel Kohlensäure, und es bleibt die Verbindung 2 (ZnO, CO_2) + 3 (ZnO, HO) + HO. Bei Fällung mit überschüssigem zweifach-kohlens. Natron in der Kälte entstand mehrmals ein Niederschlag 4(ZnO, CO_2) + 5(ZnO, HO)

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 107; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 356; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 31; J. pr. Chem. LV, 295; Pharm. Centr. 1852, 185; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 107; Instit. 1852, 177.

$+ HO$ (bei 100° getrocknet); bei einer Darstellung in grofsem Mafsstab, wo mit einem Ueberschufs von zweifach-kohlens. Natron etwas warm gefällt wurde, ein Niederschlag $2(ZnO, CO_2) + ZnO, HO$. Der durch Fällen mit überschüssigem zweifach-kohlens. Natron in der Kälte erhaltene, lange stehen gelassene und nicht ausgewaschene Niederschlag war lufttrocken $12(ZnO, CO_2) + 3(ZnO, HO) + 5 HO$; bei 100° getrocknet war er $4(ZnO, CO_2) + ZnO, HO$. — Der mit überschüssigem zweifach-kohlens. Kali gefällte, nicht ausgewaschene, zwischen Fliefspapier getrocknete Niederschlag war $2(ZnO, CO_2) + 3 HO$; der mit kaltem Wasser ausgewaschene lufttrocken $4(ZnO, CO_2) + 5 HO$, bei 100° getrocknet $4(ZnO, CO_2) + HO$, bei 200° getrocknet $5(ZnO, CO_2) + HO$. Auch das natürliche einfach-kohlens. Zinkoxyd behält bei 200° seine Kohlensäure, die es bei 300° langsam verliert; die Verbindungen von kohlens. Zinkoxyd mit Zinkoxydhydrat werden bei 200° zu reinem Zinkoxyd.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Hinsichtlich der Verbindungen des Cadmiumoxyds und des Silberoxyds mit der Kohlensäure (1) fand Rose Folgendes. — Das Cadmiumoxyd hat eine weit gröfsere Verwandtschaft zur Kohlensäure, als zum Wasser. Die Niederschläge, welche Cadmiumoxydsalze mit einfach-kohlens. Alkali geben, enthalten sehr wenig Wasser, und so viel Kohlensäure, dafs diese mit dem Cadmiumoxyd fast einfach-saures Salz bildet. Die bei Anwendung von kohlens. Natron entstehenden Niederschläge lassen sich nur schwierig auswaschen. Concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte von schwefels. Cadmiumoxyd (2) und kohlens. Kali gaben in

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 304; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 88; J. pr. Chem. LV, 458; Pharm. Centr. 1852, 235; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 212; Instit. 1852, 193. — (2) Das angewendete, aus heifser Lösung krystallisirte schwefels. Cadmiumoxyd bildete scheinbar reguläre sechsseitige Pyramiden mit abgestumpften Endecken, verwitterte an der Luft nicht, und seine Zusammensetzung entsprach der Formel $CdO, SO_3 + 2\frac{1}{2} HO$.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

der Kälte einen Niederschlag von der Zusammensetzung 10 (CdO, CO_2) + CdO, HO + 2 HO (bei 100° getrocknet); der aus verdünnten kalten Lösungen sich bildende enthielt (ebenso getrocknet) 1 HO mehr; der durch concentrirte heifse Lösungen hervorgebrachte Niederschlag war 50 (CdO, CO_2) + 6 (CdO, HO) + 11 HO, und der durch verdünnte heifse Lösungen hervorgebrachte 50 (CdO, CO_2) + 9 (CdO, HO) + 12 HO (beide Niederschläge waren bei 100° getrocknet). Bei Anwendung eines Ueberschusses von kohlens. Alkali scheint durch das Wasser weniger Kohlensäure ausgetrieben zu werden, und die entstehenden Niederschläge enthalten Kohlensäure und Cadmiumoxyd nahezu im Verhältnifs wie im einfach-sauren Salze. — Die so erhaltenen Niederschläge verlieren selbst bei 300° keine Kohlensäure, sondern nur etwas Wasser, und selbst nach dem Glühen, wenn dieses nicht anhaltend und heftig genug war, enthält der Rückstand oft noch Spuren von Kohlensäure. Feuchtes Cadmiumoxydhydrat zieht an der Luft Kohlensäure an; auf 300° erhitzt hatte es alles Wasser verloren, aber Kohlensäure aufgenommen und sich in CdO, CO_2 + 2 CdO verwandelt.

Silberoxyd zeigt gar keine Verwandtschaft zum Wasser, aber grofse zur Kohlensäure. Bei gegenseitiger Zersetzung gleicher Atomgewichte eines neutralen Silberoxydsalzes und einfach-kohlens. Alkalis schlägt sich wasserfreies einfach-kohlens. Silberoxyd nieder, mögen die Lösungen concentrirt oder verdünnt, kalt oder heifs angewendet worden sein. Nur bei einem grofsen Ueberschufs des kohlens. Alkalis entsteht durch's Kochen basisch-kohlens. Silberoxyd 3 AgO, 2 CO_2 (bei 100° getrocknet), das aber unter dem Mikroscop körnige Massen und feine nadelförmige Krystalle zeigt, und vielleicht nur ein Gemenge von einfach-kohlens. Silberoxyd und Silberoxyd ist. — Das kohlens. Silberoxyd verliert seine Kohlensäure bei 200° und wird zu reinem Silberoxyd, das schon bei 250° Sauerstoff zu verlieren anfängt. Fällt man Silberoxyd aus der Auflösung eines neutralen Salzes durch Kalkwasser, so dafs ein Theil des Silberoxydsalzes noch

unzersetzt bleibt, so zieht der feuchte Niederschlag leicht Kohlensäure aus der Luft an; bei 100° getrocknet hat er das Wasser vollständig verloren und dafür eine geringe Menge (2,6 pC.) Kohlensäure aufgenommen. Silberoxyd bildet sonach kein Hydrat, wenigstens keins, welches bei 100° bestehen könne.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Von allgemeineren Bemerkungen Rose's über das Verhalten des Wassers gegen Kohlensäure in kohlens. Salzen (1) heben wir Folgendes hervor. Er zieht aus seinen bisherigen Untersuchungen die Schlufsfolgerung, das Wasser könne aus den kohlens. Salzen der meisten Metalloxyde eine gewisse Menge Kohlensäure austreiben, welche dann durch Wasser ersetzt werde; die Menge der ausgetriebenen Kohlensäure sei bei den verschiedenen kohlens. Salzen verschieden, und richte sich nach der Verwandtschaft des unzersetzten kohlens. Salzes zu dem entstandenen Hydrat; diese beiden vereinigen sich, wie es scheine, meistens vorzugsweise in einem bestimmten einfachen Verhältnifs, das aber bei den verschiedenen Metalloxyden verschieden sei. Einige Basen scheinen ihm gegen Wasser und gegen Kohlensäure nahezu gleich grofse Verwandtschaft zu besitzen, sofern sie noch bei denselben hohen Temperaturen das Wasser und die Kohlensäure zurückhalten. Nach Rose's Versuchen verliert der kohlens. Kalk die Kohlensäure bei nur wenig höherer Temperatur, als das Kalkhydrat das Wasser, und letzteres verflüchtigt sich erst bei einer der Rothglühhitze nahe kommenden Temperatur. Den zersetzenden Einflufs des Wassers auf glühende kohlens. Alkalien und alkalische Erden schreibt Rose auf Rechnung davon, dafs das Wasser hier durch seine chemische Masse wirke. Er bestätigt, dafs aus glühendem kohlens. Baryt, und aus glühendem, aber nicht bis zum Schmelzen erhitztem kohlens.

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 99. 279; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 209; Pharm. Centr. 1852, 408; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 215; Instit, 1852, 268.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Kali durch Wasserdampf Kohlensäure, unter Bildung von Baryt- oder Kalihydrat, ausgetrieben wird, auch durch feuchte atmosphärische Luft, aber nicht durch Ueberleiten vollkommen trockener atmosphärischer Luft oder von trockenem Wasserstoff. Kohlens. Natron verlor schon bei einer Temperatur, wobei es nicht schmolz, sondern nur zusammensinterte, sowohl beim Ueberleiten trockener als feuchter Gase etwas Kohlensäure, ja selbst schon beim Kochen einer wässerigen Lösung (1). Bei dem Kochen einer wässerigen Lösung von kohlens. Kali entwickelte sich gleichfalls, aber weniger, Kohlensäure. Kohlens. Natron, vorher gelinde geglüht, verlor beim ersten Schmelzen bis zu 0,5 pC. (2), bei späteren Schmelzungen nichts mehr; kohlens. Kali verhielt sich ebenso; bei dem Glühen von kohlens. Lithion in einem Strome feuchter oder trockener Gase entwickelte sich viel Kohlensäure.

Als Beispiele, dafs das Wasser gegen die Alkalien und alkalischen Erden eine stärkere Verwandtschaft als die Kohlensäure zeigen kann, betrachtet Rose, dafs die wasserfreien, nicht allzu stark erhitzt gewesenen alkalischen Erden zwar mit grofser Begierde Wasser aufnehmen, aber sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht mit Kohlensäure verbinden; dafs selbst Kalihydrat im frisch geschmolzenen Zustand sich nicht mit Kohlensäure verbindet, sondern erst mit Wasser befeuchtet. Natronhydrat absorbirt im frischgeschmolzenen Zustand, obwohl sehr langsam, trockenes Kohlensäuregas; bei erhöhter Temperatur können die Hydrate von Kali und von Natron sich unter Abscheidung von Wasser mit Kohlensäure verbinden.

Den Umstand, dafs das Wasser sich nur gegen die stärksten Säuren als Base verhält, die Kohlensäure aber eine der schwächsten Säuren ist, betrachtet Rose als die Ursache, wefshalb eine chemische Verbindung von Wasser

(1) Vgl. Jacquelain's Angaben, Jahresber. f. 1851, 300. — (2) Vgl. Jacquelain's Angaben, Jahresber. f. 1850, 293 f.

mit Kohlensäure nicht darstellbar ist. Eine solche Verbindung liefse sich neben einfach-kohlens. Alkali in den zweifach-kohlens. Alkalien annehmen, die im festen Zustand nicht ohne Wassergehalt dargestellt werden können; aber da Rose fand, dafs bei allmäligem Erhitzen der zweifach-kohlens. Alkalien Kohlensäure und Wasser nicht gleichförmig verflüchtigt werden, hält er es für wahrscheinlicher, dafs das Wasser in ihnen als Krystallwasser enthalten sei. Bei den hierüber angestellten Versuchen fand Rose noch, dafs das zweifach-kohlens. Kali schon bei 160° das Wasser und das zweite Atom Kohlensäure verliert, und dafs das trockene zweifach-kohlens. Natron schon bei 100° das Wasser und das zweite Atom Kohlensäure, wenn auch sehr langsam, verliert.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Aehnliche Untersuchungen, wie über das Verhalten des Wassers gegen Kohlensäure in kohlens. Salzen, hat Rose auch über das Verhalten des Wassers gegen Borsäure in bors. Salzen angestellt.

Bei der Betrachtung dieses Verhaltens im Allgemeinen (1) hebt Rose hervor, dafs die bors. Salze eine grofse Analogie mit den entsprechenden kohlens. Salzen zeigen, und dafs namentlich der Einflufs des Wassers auf beide ein sehr ähnlicher ist. Wasser kann aus den Salzen der beiden schwachen Säuren die letzteren austreiben, mit dem Unterschied nur, dafs die ausgeschiedene Kohlensäure entweichen kann, die ausgeschiedene Borsäure hingegen in der Flüssigkeit bleibt. Die Borsäure kann aus ihren Salzen durch Wasser oft noch vollständiger ausgeschieden werden, als die Kohlensäure. Rose hatte schon früher (2) gefunden, dafs eine verdünnte Boraxlösung aus einer Auflösung von salpeters. Silberoxyd gelbbraunes Silberoxyd, eine concentrirte hingegen weifses bors. Silberoxyd fällt; eine verdünnte Boraxlösung scheint als eine verdünnte Lösung von Natron

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 465; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 462; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 216. — (2) Pogg. Ann. XIX, 153; vgl. auch Schweizer's Beobachtungen, Jahresber. f. 1850, 257 ff.

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

betrachtet werden zu können, in welcher gleichzeitig Borsäure, aber ohne mit dem Natron verbunden zu sein, gelöst ist. Die Zersetzung des Borax kann nach Rose leicht in der Weise durch das Auge erkannt werden, daſs man zu concentrirter Boraxlösung so viel von einer durch Essigsäure gerötheten Lackmustinctur setzt, daſs die rothe Farbe derselben gröſstentheils, aber nicht völlig, verschwindet, und dann das Ganze mit Wasser verdünnt, wo die bisher noch deutlich sichtbare rothe Färbung in Blau übergeht. — Von Analogieen der bors. und der kohlens. Salze bespricht Rose noch folgende. Einfach-bors. Natron (in geringerem Grade auch gewöhnlicher Borax) giebt beim Schmelzen mit Schwefel ein förmliches *Hepar sulphuris*, und beim Kochen der Lösung mit Schwefel eine Auflösung, aus welcher Salzsäure Schwefelmilch fällt. Einfach-bors. Natron wie auch gewöhnlicher Borax entwickelt aus Auflösungen von Ammoniaksalzen Ammoniak, giebt mit Quecksilberchloridlösung ein rothbraunes Quecksilberoxychlorid, mit Quecksilberchloridlösung, die mit Chlorammonium versetzt ist, einen weiſsen Niederschlag, und verhält sich auch beim Kochen der Auflösungen mit Schwefelarsen und Schwefelantimon den kohlens. Alkalien ganz ähnlich.

Bei der Untersuchung der Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit den alkalischen Erden und der Magnesia (1) kam Rose zu dem Resultat, daſs zwar bei Fällung der Salze dieser Basen mit einfach-bors. Natron ähnliche Resultate erhalten werden, wie bei Fällung mit einfach-kohlens. Alkali, daſs aber bei Fällung mit gewöhnlichem Borax (zweifach-bors. Natron) die Resultate denen der Anwendung von zweifach-kohlens. Alkali nicht entsprechend sind.

Bei Fällung der Lösungen neutraler Kalk- oder Barytsalze mittelst einfach-bors. Natrons entsteht einfach-bors.

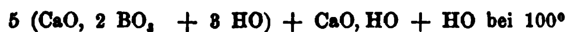
(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 561; LXXXVII, 1; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 586; J. pr. Chem. LVII, 271; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 218; Pharm. Centr. 1852, 673. 881; Instit. 1852, 405.

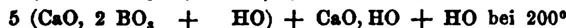
Kalk oder einfach-bors. Baryt; werden die Niederschläge nicht ausgewaschen, sondern nur zwischen Fliefspapier gepreſst, so enthalten sie keine Kohlensäure; bei dem Trocknen bei 100° ziehen sie, wie auch das einfach-bors. Natron, etwas Kohlensäure aus der Luft an, die beim Glühen wieder entweicht. Der einfach-bors. Kalk enthält bei 100° 2 Aeq. Wasser, von denen bei 200° die Hälfte und bei 300° drei Viertel entweichen. Der einfach-bors. Baryt enthält bei 100° nur 1 Aeq. Wasser; sehr heiſs gefällt enthielt er sonderbarer Weise mehr Wasser, doch weniger als 2 Aeq. Der einfach-bors. Kalk und der einfach-bors. Baryt werden beim Auswaschen mit kaltem Wasser nicht wesentlich verändert; sie ziehen dabei nur etwas mehr Kohlensäure an; aber vollständigeres Auswaschen ist wegen der Löslichkeit dieser Verbindungen unmöglich. Nur durch Fällen bei 100° und durch Auswaschen mit heiſsem Wasser kann beiden Salzen, namentlich dem einfach-bors. Kalk, eine geringe Menge Borsäure entzogen werden.

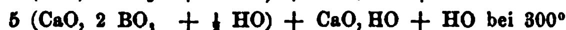
Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Während zweifach-kohlens. Alkalien aus den Lösungen der Salze der alkalischen Erden einfach-kohlens. Verbindungen fällen, verhält sich der gewöhnliche Borax (zweifach-bors. Natron) anders; die von letzterem hervorgebrachten Niederschläge sind saure Salze, enthalten indeſs weniger Säure als für zweifach-bors. Salz nöthig wäre. Ein Theil der Borsäure wird durch das Wasser ausgetrieben, aber das so entstehende Hydrat der alkalischen Erde verbindet sich mit dem Rest des gefällten zweifach-bors. Salzes so innig, daſs es keine Kohlensäure aus der Luft anzieht.

Bei Fällung eines neutralen Kalksalzes mit Borax in der Kälte entsteht ein Niederschlag, für dessen Zusammensetzung Rose die Formeln giebt:


5 (CaO, 2 BO_3 + 3 HO) + CaO, HO + HO bei 100°


5 (CaO, 2 BO_3 + HO) + CaO, HO + HO bei 200°

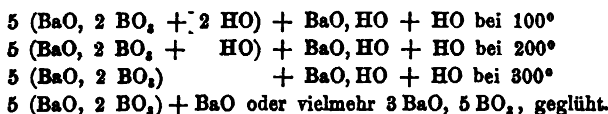

5 (CaO, 2 BO_3 + ½ HO) + CaO, HO + HO bei 300°


5 (CaO, 2 BO_3) + CaO oder vielmehr 3 CaO, 5 BO_3, geglüht.

Einfluſs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Die Verbindung wird beim Auswaschen mit kaltem Wasser (was sich wegen ihrer Löslichkeit nicht lange fortsetzen läſst) zu $3\,(CaO, 2\,BO_3 + 3\,HO) + CaO, HO$ (bei 100° getrocknet). Enthält das Waschwasser zuletzt fast nur noch bors. Kalk, so giebt es mit salpeters. Silberoxyd einen braungelben Niederschlag von Silberoxyd, wie eine verdünnte Boraxlösung. — Der aus kochenden Lösungen von Borax und einem neutralen Kalksalz entstehende Niederschlag hat bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $5\,(CaO, 2\,BO_3 + 3\,HO) + 2\,(CaO, HO)$.

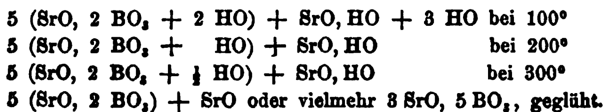
Dem durch Boraxlösung und ein neutrales Barytsalz in der Kälte hervorgebrachten Niederschlag legt Rose die Formeln bei :



$5\,(BaO, 2\,BO_3 + 2\,HO) + BaO, HO + HO$ bei 100°
$5\,(BaO, 2\,BO_3 + HO) + BaO, HO + HO$ bei 200°
$5\,(BaO, 2\,BO_3) + BaO, HO + HO$ bei 300°
$5\,(BaO, 2\,BO_3) + BaO$ oder vielmehr $3\,BaO, 5\,BO_3$, geglüht.

Bei dem Auswaschen der Verbindung mit kaltem Wasser, so lange dieſs ihre Löslichkeit zuläſst, wird sie nicht wesentlich verändert, auſser daſs sie etwas Kohlensäure aufnimmt. — Auch durch Vermischung kochender Lösungen von einem Barytsalz und Borax wurde ein Niederschlag erhalten, dessen Zusammensetzung nahezu der ersten der eben angeführten Formeln entsprach.

Neutrales Strontiansalz und Borax geben in der Kälte einen Niederschlag, welchem Rose die Formeln beilegt :



$5\,(SrO, 2\,BO_3 + 2\,HO) + SrO, HO + 3\,HO$ bei 100°
$5\,(SrO, 2\,BO_3 + HO) + SrO, HO$ bei 200°
$5\,(SrO, 2\,BO_3 + \frac{1}{2}\,HO) + SrO, HO$ bei 300°
$5\,(SrO, 2\,BO_3) + SrO$ oder vielmehr $3\,SrO, 5\,BO_3$, geglüht.

In der Kochhitze wird der Verbindung etwas Borsäure entzogen.

Bei der geringen Verwandtschaft zwischen Borsäure und Magnesia können die aus Auflösungen von schwefels. Magnesia und einfach- oder zweifach-bors. Natron entstehenden Niederschläge sehr verschieden zusammengesetzt sein. — Einfach-bors. Natron giebt in der Kälte nur einen sehr

geringen Niederschlag, wahrscheinlich ein Gemenge von zweifach-bors. Natron und bors. Magnesia und vielem Magnesiahydrat; beim Kochen der Flüssigkeit erfolgt eine starke Fällung, die nach dem Auswaschen ein Gemenge oder eine Verbindung von einfach-bors. Natron, bors. Magnesia und sehr viel Magnesiahydrat ist. — Eine Lösung von zweifach-bors. Natron trübt eine Lösung von schwefels. Magnesia in der Kälte nicht; beim Erhitzen bildet sich ein Niederschlag, der sich beim Erkalten allmälig wieder auflöst. Aus der Lösung kann ein krystallisirtes Doppelsalz erhalten werden, das nach Wöhler's (1) und Rammelsberg's (2) Untersuchung aus bors. Natron und bors. Magnesia besteht. Der beim Erhitzen entstandene Niederschlag besteht, wenn er nicht ausgewaschen wurde, aus bors. Natron, bors. Magnesia und sehr viel Magnesiahydrat. Rose hebt hervor, wie leicht die bors. Magnesia durch den Einflufs des heifsen Wassers den gröfsten Theil der Borsäure verliert, dafür sich mit Wasser verbindet und sich als Magnesiahydrat abscheidet.

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Die Untersuchung der Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit Bleioxyd und Kupferoxyd (3) führte zu folgenden Resultaten. Bei Mischung der Lösungen gleicher Atomgewichte salpeters. Bleioxyds und einfach-bors. Natrons in der Kälte entsteht ein Niederschlag $3\,(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO + HO$, der beim Auswaschen mit kaltem Wasser noch mehr Borsäure verliert und zu $(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$ wird. Werden die Lösungen beider Salze heifs gemischt, so ist der entstehende Niederschlag unausgewaschen $(PbO, BO_3 + HO) + PbO, HO$, mit heifsem Wasser ausgewaschen $3\,(PbO, BO_3 + HO) + 5\,(PbO, HO)$. — Kalte concentrirte Lösungen von salpeters. Bleioxyd

(1) Pogg. Ann. XXVIII, 525. — (2) Pogg. Ann. XLIX, 353. — (3) Pogg. Ann. LXXXVII, 470. 587; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 549; J. pr. Chem. LVIII, 68; Pharm. Centr. 1852, 887; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 222; Instit. 1853, 125.

Einfluss des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

und zweifach-bors. Natron geben einen Niederschlag ($PbO, 2\,BO_3 + HO$) + 8 ($PbO, BO_3 + HO$), der durch Auswaschen zu $PbO, BO_3 + HO$ wird. Kalte sehr verdünnte Lösungen geben einen Niederschlag 5 ($PbO, BO_3 + HO$) + 4 (PbO, HO). Heiſse concentrirte Lösungen geben einen Niederschlag 5 ($PbO, BO_3 + HO$) + PbO, HO, der beim Auswaschen mit heiſsem Wasser zu 3 ($PbO, BO_3 + HO$) + PbO, HO wird. Heiſse sehr verdünnte Lösungen geben einen Niederschlag ($PbO, BO_3 + HO$) + PbO, HO.

Kalte concentrirte Lösungen gleicher Atomgewichte von schwefels. Kupferoxyd und einfach-bors. Natron geben einen Niederschlag 5 ($CuO, BO_3 + HO$) + 4 (CuO, HO), gemengt mit schwefels. Natron und basisch-schwefels. Kupferoxyd; mit kaltem Wasser ausgewaschen ist er 2 ($CuO, BO_3 + HO$) + 4 (CuO, HO), gemengt mit etwas basisch-schwefels. Kupferoxyd. Heiſse concentrirte Lösungen geben einen Niederschlag 5 ($CuO, BO_3 + HO$) + 6 (CuO, HO), gemengt mit schwefels. Natron und basisch-schwefels. Kupferoxyd; mit heiſsem Wasser ausgewaschen ist er wesentlich 4 ($CuO, BO_3 + HO$) + 7 (CuO, HO), gemengt oder verbunden mit 2 ($3\,CuO, SO_3$). — Kalte concentrirte Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und zweifach-bors. Natron geben einen Niederschlag 20 ($CuO, BO_3 + HO$) + 13 (CuO, HO), gemengt mit $3\,CuO, SO_3$ und 2 (NaO, SO_3), der mit kaltem Wasser ausgewaschen zu ($CuO, BO_3 + HO$) + CuO, HO, gemengt mit etwas basisch-schwefels. Kupferoxyd, wird. Heiſse concentrirte Lösungen geben ebenfalls die Verbindung $CuO, BO_3 + CuO, HO$, gemengt mit schwefels. Natron und basisch-schwefels. Kupferoxyd; mit kaltem Wasser ausgewaschen wird diese zu CuO, BO_3 + 3 (CuO, HO), gemengt mit etwas $3\,CuO, SO_3$ und noch weniger NaO, SO_3; mit heiſsem Wasser ausgewaschen wird sie zu 4 ($CuO, BO_3 + HO$) + 5 (CuO, HO), gemengt mit 2 ($3\,CuO, SO_3$) und etwas schwefels. Natron. Kalte verdünnte Lösungen geben einen Niederschlag 2 ($CuO, BO_3 + HO$) + 3 (CuO, HO). Bei Anwendung heiſser verdünnter Lösungen wird durch

Einflufs des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

die grofse Menge Wasser so viel Borsäure entzogen, dafs der Niederschlag nach dem Auswaschen ($CuO, BO_3 + HO$) + 10 CuO + 8 HO ist. Bei Anwendung verdünnter Lösungen und fortgesetztem Kochen kann dem Niederschlag alle Borsäure entzogen werden, so dafs er wesentlich aus 10 CuO + 3 HO besteht.

Endlich fand Rose hinsichtlich der Verbindungen der Borsäure und des Wassers mit Kobaltoxydul, Nickeloxydul, Zinkoxyd und Cadmiumoxyd (1), wobei nur die durch gewöhnlichen Borax in den Lösungen der schwefels. Metalloxyde hervorgebrachten Niederschläge untersucht wurden, Folgendes. — Kalte Lösungen gleicher Atomgewichte Borax und schwefels. Kobaltoxydul geben einen in Wasser nicht ganz unlöslichen Niederschlag, wefshalb das Waschwasser röthlich gefärbt ist und sich auf Zusatz sowohl von Borax als auch von schwefels. Kobaltoxydul trübt; er enthält mit kaltem Wasser ausgewaschen eine sehr geringe Menge Schwefelsäure, aber kein Natron, und ist bei 100° getrocknet wesentlich 2 ($CoO, BO_3 + HO$) + CoO, HO + HO.

Der ebenso mit Anwendung von schwefels. Nickeloxydul dargestellte Niederschlag ist mit kaltem Wasser ausgewaschen und bei 100° getrocknet 2 ($NiO, BO_3 + HO$) + NiO, HO + 2 HO; der nicht ausgewaschene, sondern nur zwischen Fliefspapier ausgeprefste Niederschlag ist wesentlich $NiO, BO_3 + 2 HO$. — Werden die Lösungen heifs gemischt und die Mischung noch einige Zeit im Sieden erhalten, so enthält der nicht ausgewaschene, sondern gleich nach dem Filtriren zwischen Fliefspapier geprefste Niederschlag nur halb so viel Borsäure im Vergleich zu dem Nickeloxydul, als der bei Anwendung kalter Lösungen sich bildende Niederschlag.

(1) Pogg. Ann. LXXXVIII, 299; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 614; J. pr. Chem. LVIII, 70; Pharm. Centr. 1853, 8; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 224; Instit. 1853, 183.

Einfluß des Wassers bei chemischen Zersetzungen.

Auch der durch kalte Lösungen von schwefels. Zinkoxyd und Borax hervorgebrachte, nicht ausgewaschene, sondern nur zwischen Fliefspapier ausgeprefste Niederschlag ist wesentlich einfach-saures Salz; nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser ist er wesentlich $4 (ZnO, BO_3 + HO) + 5 (ZnO, HO)$. Werden die Lösungen kochend gemischt und die Mischung noch einige Zeit gekocht, so ist der unausgewaschene, nur ausgeprefste Niederschlag eben so zusammengesetzt, aber gemengt mit $2 (3 ZnO, SO_3)$ und etwas schwefels. Natron.

Die Zusammensetzung des durch kalte Lösungen von schwefels. Cadmiumoxyd und Borax hervorgebrachten, nicht ausgewaschenen, sondern nur ausgeprefsten Niederschlags enthält etwas mehr Borsäure, als dem einfach-sauren Salze entspricht. Kochende Lösungen hingegen geben einen Niederschlag, der ebenso behandelt weit weniger Borsäure enthält und wesentlich $2 (CdO, BO_3 + HO) + CdO, HO$ ist, aber auch noch schwefels. Natron und basisch-schwefels. Cadmiumoxyd enthält.

Chemische Wirkung des Wassers in der Hitze.

Reynoso (1) hat die Einwirkung untersucht, welche Wasser auf mehrere Substanzen bei hoher Temperatur ausübt. Es schmolz die Substanz zusammen mit Wasser in eine Glasröhre ein, verschlofs diese in einen Flintenlauf (zur Vermeidung von Unglücksfällen bei den sehr gewöhnlich eintretenden Explosionen), und erhitzte während 5 bis 6 Stunden im Oelbad auf 280 bis 300°. Die von ihm erhaltenen Resultate sind folgende :

Pyrophosphors. Kali oder Natron giebt mit Wasser auf 280° erhitzt gewöhnlich-phosphors. Salz $2 RO, HO, PO_5$. — Wird ein pyrophosphors. Salz, aus welchem ein unlösliches gewöhnlich-phosphors. Salz entstehen kann, mit Wasser erhitzt, so bildet sich saures phosphors. Salz, welches gelöst

(1) Compt. rend. XXXIV, 795; Instit. 1852, 161; J. pharm. [3] XXII, 14; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 98; J. pr. Chem. LVI, 477; Bericht von Dumas Compt. rend. XXXVI, 411; Instit. 1853, 81.

Chemische Wirkung des Wassers in der Hitze.

bleibt, und dreibasisches phosphors. Salz, welches sich fast stets krystallinisch abscheidet ($2\,[2\,RO, PO_5] + 2\,HO = 3\,RO, PO_5 + RO, 2\,HO, PO_5$). Ist das saure phosphors. Salz selbst durch die Hitze zersetzbar, so bildet sich aus ihm dreibasisches phosphors. Salz und gelöst bleibende freie Phosphorsäure ($3\,[RO, 2\,HO, PO_5]) = 3\,RO, PO_5 + 2\,[3\,HO, PO_5]$); Bildung von phosphors. Salz $2\,RO, HO, PO_5$ durch Einwirkung von saurem phosphors. Salz auf dreibasisches phosphors. Salz liefs sich nie beobachten, wenn letzteres ein unlösliches Salz ist. Die Zersetzung des sauren phosphors. Salzes kann theilweise oder vollständig vor sich gehen. Die pyrophosphors. Salze von Zink, Silber, Kobalt, Nickel und Cadmium werden bei dem Erhitzen mit Wasser zu sauren phosphors. Salzen, die gelöst bleiben, und sich niederschlagenden dreibasischen phosphors. Salzen; die pyrophosphors. Salze von Blei, Kupfer und Eisen werden in derselben Weise verändert, aber die entstehenden sauren phosphors. Salze werden theilweise selbst zersetzt, so dafs verschieden grofse Mengen des sauren Salzes in Lösung bleiben; die pyrophosphors. Salze von Uran und von Kalk werden vollständig zu dreibasischem phosphors. Salz und freier Phosphorsäure (auch saurer phosphors. Kalk zeigt, mit Wasser auf 280° erhitzt, diese Zersetzung, aber langsamer und nie so vollständig; der hier sich abscheidende phosphors. Kalk bildet undeutliche Prismen). — Die bei diesen Zersetzungen entstehenden sauren phosphors. Salze haben gemeinsam, dafs sie mit absolutem Alkohol einen Niederschlag von amorphem wasserhaltigem dreibasischem phosphors. Salz geben, während freie Phosphorsäure mit veränderlichen Mengen unzersetzten sauren Salzes gelöst bleibt; sie lösen eine gewisse Menge dreibasischen Salzes, welches sich bei dem Kochen wieder ausscheidet; sie bilden gummiartige, unkrystallinische Massen. Das durch Fällung des sauren Kobaltsalzes mittelst Alkohol entstehende Salz ist rosenroth und $3\,CoO, PO_5 + 8\,HO$; das ebenso dargestellte Zinksalz $3\,ZnO, PO_5 + 6\,HO$. — Die bei

Chemische Wirkung des Wassers in der Hitze.

Zersetzung pyrophosphors. Salze erhaltenen dreibasischen Salze sind alle wasserhaltig und meistens krystallisirt. Das Kupfersalz ist gelblich-dunkelgrün, bildet etwas spitze Octaëder und kreuzförmige Verwachsungen, und ähnelt dem natürlich vorkommenden phosphors. Kupferoxyd; das Kobaltsalz zeigt dieselben Formen, bildet aber kleinere Krystalle, ist rosenfarben und wird beim Erhitzen unter Wasserverlust röthlich-blau; das Kalksalz zeigt rectanguläre Tafeln, das Zinksalz grofse flache Prismen oder Blättchen, das Bleisalz rhombische Tafeln. — Reynoso beobachtete noch, dafs das phosphors. Silberoxyd in einer Platinschale bis unter die Rothglühhitze erwärmt dunkel-orangeroth wird, und beim Erkalten die ursprüngliche Farbe wieder annimmt. Pyrophosphors. Natron giebt beim Kochen mit Quecksilberchlorid Quecksilberoxychlorid HgCl, 4 HgO. Pyrophosphors. Uranoxyd ist frisch gefällt körnig, wird aber bei mehrtägigem Verweilen auf dem Filter durchscheinend und spröde, und zeigt dann muschligen Bruch. Pyrophosphors. Nickeloxydul zeigt dasselbe.

Die metaphosphors. Salze werden mit Wasser auf 280° erhitzt zu dreibasischen phosphors. Salzen, sauren phosphors. Salzen und freier Phosphorsäure ($6\,[RO, PO_5] + 12\,HO = 3\,RO, PO_5 + 3\,[RO, 2\,HO, PO_5] + 2\,[3\,HO, PO_5]$). Können die entstehenden sauren phosphors. Salze bei 280° nicht bestehen, so zerfällt das metaphosphors. Salz (metaphosphors. Kalk z. B.) vollständig zu dreibasischem phosphors. Salz und freier Phosphorsäure ($6\,[CaO, PO_5] + 12\,HO = 2\,[3\,CaO, PO_5] + 4\,[3\,HO, PO_5]$).

Jodcyan und Bromcyan geben mit Wasser bei 280° Kohlensäure und jod- oder bromwasserstoffs. Ammoniak ($C_2NJ + 4\,HO = 2\,CO_2 + NH_4J$). Doch hält Reynoso diese Zersetzungsproducte für secundäre. — Cyansilber und Cyanquecksilber werden unter denselben Umständen zu kohlens. Ammoniak und reducirtem (manchmal krystallisirtem) Silber oder Quecksilber. Andere Cyanmetalle zersetzen sich zu ameisens. und kohlens. Ammoniak und Metalloxyd.

Ferrocyankalium und Ferridcyankalium werden vollständig zu ameisens. Kali, kohlens. Ammoniak und Oxyden des Eisens zersetzt. — Schwefelcyankalium giebt zweifach-kohlens. Kali und Schwefelammonium-Schwefelwasserstoff ($KC_2NS_2 + 6\,HO = KO, HO, 2\,CO_2 + NH_4S, HS$). Chemische Wirkung des Wassers in der Hitze.

Nach einigen Versuchen über die Einwirkung des Wassers auf organische Basen bei 240 bis 260° glaubt Reynoso, dafs sich hierbei dieselben flüchtigen Basen wie bei dem Erhitzen mit Kali bilden. So erhielt er aus Narcotin Propylamin (Metacetamin), und aus Chinin Chinolin.

Corenwinder (1) hat Versuche angestellt über die directe Bildung von Wasserstoffsäuren mittelst poröser Substanzen. Beim Ueberleiten von Wasserstoff über mäfsig erwärmten Platinschwamm, welcher vorher Joddämpfe absorbirt hatte, bildet sich sogleich Jodwasserstoffsäure; ebenso bei gleichzeitiger Einwirkung von Joddämpfen und Wasserstoff auf Platinschwamm, der zu 300 bis 400° erhitzt ist (2). Man kann den Jodwasserstoff durch etwas Schwefelkohlenstoff (zur Beseitigung von unverbundenem Jod) und dann in Wasser leiten, und die wässerige Lösung durch Erhitzen bis zum Sieden vom Schwefelkohlenstoff befreien. — Bromdampf und Wasserstoff werden durch erwärmten Platinschwamm zu Bromwasserstoff, Schwefeldampf und Wasserstoff durch auf 400° erhitzte Bimssteinstücke zu Schwefelwasserstoff vereinigt; unter letzteren Umständen wird auch Selenwasserstoff direct gebildet, aber Phosphor und Wasserstoff wirken bei dem Ueberleiten über allmälig selbst bis zum Rothglühen erhitzten Bimsstein nicht auf einander ein. Directe Bildung von Wasserstoffsäuren.

Guthe (3) hat Versuche angestellt über die entfärbende Kraft verschiedener Arten von Kohle, namentlich aber hinsichtlich der Entfärbung unreiner Alkaloïdsalze. Kohlenstoff. Entfärbende und absorbirende Kraft der Kohle.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 77; J. pr. Chem. LV, 300; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 225. — (2) Vgl. Blundell's frühere Beobachtung Pogg. Ann. II, 216. — (3) Arch. Pharm. [2] LXIX, 131; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 213; J. pr. Chem. LV, 474.

Entfärbende und absorbirende Kraft der Kohle.

Er fand für diesen Zweck die mit Salzsäure gereinigte, nicht geglühte, noch feuchte Knochenkohle am geeignetsten. Er bemerkte noch, dafs die Entfärbung der Alkaloïde, wenn sie mittelst einer Säure in Wasser gelöst sich befinden, mit halb so viel Kohle bewirkt werden kann, als wenn sie in weingeistiger Lösung sind. — Auch Harms (1) hat über die absorbirende Wirkung, welche die Kohle auf verschiedene Substanzen ausübt, und über die zersetzende Wirkung derselben auf verschiedene Metallsalze Versuche angestellt.

Filhol (2) hat gleichfalls Untersuchungen über die entfärbende Kraft der Kohle und mehrerer anderer Substanzen ausgeführt; er ist zu folgenden Resultaten gekommen. Die Kohle ist nicht der einzige einfache Körper, welcher Flüssigkeiten entfärben kann; der Schwefel, das Arsen und das aus Eisenoxydhydrat mittelst Wasserstoff reducirte Eisen wirken gleichfalls deutlich entfärbend. Die Anzahl der zusammengesetzten Körper, welche entfärbend wirken, ist gröfser, als gewöhnlich angenommen wird, und diese Wirksamkeit scheint bei weitem mehr von dem Zustand der Zertheilung, als von ihren chemischen Eigenschaften abzuhängen. Derselbe Körper kann den einen Farbstoff leicht entziehen und auf einen andern kaum einwirken; so entfärbt der basisch-phosphors. Kalk kaum eine Lösung von indigschwefels. Natron, während er sich gegen Lackmustinctur noch kräftiger wirksam als Beinschwarz verhält. Die Entfärbung ist meistens ein rein physikalischer Vorgang; so z. B. wird dieselbe färbende Substanz durch Metalloïde, Metalle, Säuren, Basen, Salze, organische Substanzen absorbirt, und es ist leicht, die färbende Substanz einem Körper, welcher sie absorbirt hatte, durch zweckmäfsig gewählte Lösungsmittel zu entziehen. Von

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 121; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 475. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 206; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 247; Instit. 1852, 51; J. pharm. [3] XXI, 416; Arch. ph. nat. XIX, 315; Pogg. Ann. LXXXVI, 330; Pharm. Centr. 1852, 211.

den zahlreichen Versuchen Filhol's über die relative Wirksamkeit verschiedener entfärbender Substanzen gegen verschiedene gefärbte Flüssigkeiten und bei verschiedenen Temperaturen geben wir hier die mit Lackmustinctur und mit einer Lösung von indigschwefels. Natron erhaltenen Resultate; die Zahlen drücken das relative entfärbende Vermögen aus, bezogen auf das des mit Salzsäure ausgewaschenen Beinschwarz = 100; wo ein Strich ist, konnte die entfärbende Wirkung wegen eintretender chemischer Zersetzung nicht bestimmt werden.

Entfärbende und absorbirende Kraft der Kohle.

	Lackmus		Indigschwefels. Natron	
	Kalt	Heifs	Kalt	Heifs
Beinschwarz	100	100	100	100
Eisenoxydhydrat	128,9	96,9	2,0	11,5
Thonerde	116	?	9,9	0
Phosphors. Kalk	109	90,3	2,0	?
Eisen (mit Wasserstoff reducirt) .	95,3	?	—	—
Schwefelmilch	26,7	?	0	?
Braunstein	88,9	78,9	13,8	—
Indigo	80	?	13,5	13,8
Zinkoxyd	80	60,5	6,6	23,1
Zinnoxyd	70,4	20,2	0	0
Antimonsäure	66,7	33,6	2,0	0
Chroms. Bleioxyd	70,4	60,5	2,9	?
Bleiglätte	66,7	20,2	3,9	10,7
Schwefelantimon (natürl.) . .	59,3	50,4	0	0
Schwefels. Bleioxyd . . .	50	20,2	13,8	?
Kupferoxyd	26,7	20,2	0	20,0
Quecksilberchlorür . . .	22,2	23,3	0	?
Schwefels. Baryt (künstl.) . .	50	?	0	0
Schwefelblei (künstl.) . . .	130	?	16,7	?

Ventzke (1) hat bei Versuchen über die Absorptionsfähigkeit der Knochenkohle für Zucker und Wasser Folgendes gefunden. Feinkörnige, frisch ausgeglühte und bei Abschlufs der Luft erkaltete Knochenkohle entzog der damit in Berührung gebrachten, die Zwischenräume der Kohlenstücke gerade ausfüllenden Zuckerlösung vorzugsweise Zucker, so dafs der Zuckergehalt der Flüssigkeit nach der Einwirkung der Kohle um 3,2 Hunderttheile kleiner war, als vorher. Eben so behandelte Kohle mit 10 pC. Wasser befeuchtet (wo dieselbe noch eben so trocken aussah, als vorher) liefs den Zuckergehalt von so viel Lösung, dafs

(1) J. pr. Chem. LVII, 332.

Entfärbende und absorbirende Kraft der Kohle. diese auch hier wieder gerade die Zwischenräume der Kohle ausfüllte, um 14,8 Hunderttheile kleiner werden, indem sie das vorher aufgenommene Wasser ausschied, und vorzugsweise Zucker absorbirte. Gröfsere Massen frisch gebrannter grobkörniger Knochenkohle mit 5 bis 7 pC. Wasser benetzt und in Haufen aufbewahrt, zeigen eine Temperaturerhöhung, die bis zum Erglühen steigen kann. Wird feinkörnige Knochenkohle in grofsen Massen und gegen Abkühlung möglichst geschützt mit beinahe kochendem Wasser ausgewaschen und dann sogleich mit concentrirter Rohrzuckerlösung von 1,3 spec. Gew. und 85 bis 95° Temperatur übergossen, so wird der Zucker unter einer wenigstens 210° erreichenden Temperaturerhöhung absorbirt; der Zucker wird in Caramel verwandelt, Wasserdampf entwickelt sich reichlich und eine Explosion tritt ein.

Kohlenoxyd. Levol (1) fand Stammer's Angabe (2), schwefels. Kali werde bei der Hitze einer Berzelius'schen Lampe durch Kohlenoxyd zu Schwefelkalium reducirt, nicht bestätigt; weder bei dunkler Rothglühhitze, noch bei einer Temperatur, bei welcher das Glas erweichte, trat dies ein.

Kohlens. Salze. Laurent (3) hat die für die kohlens. Salze aufgestellten Formeln discutirt, und für diejenigen, deren Formeln mit seinen Ansichten über die Zusammensetzung der chemischen Verbindungen nicht übereinstimmen, die Gründe entwickelt, welche ihn die Formeln berichtigen oder ganz verwerfen lassen. Wir müssen auf die Abhandlung selbst verweisen.

Ueber Verbindungen von Kohlensäure und Wasser mit verschiedenen Metalloxyden vgl. S. 306 ff.

H. Deville (4) hat seine früheren Untersuchungen (5) über kohlens. Salze fortgesetzt. — Das zweifach-kohlens.

(1) J. pharm. [3] XXII, 289. — (2) Jahresber. f. 1851, 308. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 348. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 438; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 228; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXIV, 330; Instit. 1852, 66; J. pr. Chem. LV, 481; Pharm. Centr. 1852, 252. — (5) Jahresber. f. 1851, 309.

Kali verhält sich bei der Zersetzung von Metallsalzen anders als das zweifach-kohlens. Natron; ersteres verbindet sich stets mit den in seiner Auflösung sich bildenden kohlens. Metallsalzen, letzteres nicht. Zweifach-kohlens. Ammoniak verhält sich meist dem zweifach-kohlens. Kali, selten (z. B. gegen Zinkoxyd und Nickeloxydul) dem zweifach-kohlens. Natron entsprechend. — Wirkt salpeters. Kobaltoxydul auf eine mit Kohlensäure gesättigte Lösung von zweifach-kohlens. Natron in einem verschlossenen Gefäfse ein, so wird anfangs keine Kohlensäure frei; der zuerst sich bildende amorphe Niederschlag wird nach und nach zu einer Masse kleiner blafsrother, um eine Kohlensäureblase strahlenförmig gruppirter Krystalle, welche mikroscopische lange, an den Enden zugeschärfte Prismen sind, sich an der Luft nicht, aber bei etwas erhöhter Temperatur rasch unter Entweichen von Kohlensäure und dann von Wasser verändern, und die Zusammensetzung $CoO, CO_2 + 6 HO$ haben. Diese Krystalle bilden sich nur bei Winterkälte; sie werden bei 20 bis 25° in der Flüssigkeit, in der sie sich bildeten, zu einem violettrothen dichten Pulver, welches annähernd die Zusammensetzung $3 (CoO, CO_2) + 2 HO$ ergab. — In ganz entsprechender Weise entsteht kohlens. Nickeloxydul $NiO, CO_2 + 6 HO$ (der gefundene Wassergehalt läfst zwischen 6 HO und 5 HO schwanken), mikroscopische Rhomboëder oder schief-rhombische Prismen, welches leicht einen Theil seines Wassergehalts verliert. — Bei dem Mischen der Lösungen von salpeters. Zinkoxyd und zweifach-kohlens. Natron tritt sogleich reichliche Gasentwicklung ein, es entsteht ein amorpher Niederschlag, welcher Wasser, Kohlensäure und Zinkoxyd enthält, und sich später mit kohlens. Alkali zu dem von Deville schon früher (1) beschriebenen Doppelsalze vereinigt. — Wird eine Flasche mit concentrirter Lösung von zweifach-kohlens. Natron gefüllt, einige Stücke krystallisirtes Zinnchlorür

Kohlens. Salze.

(1) Jahresber. f. 1851, 311.

Kohlens. Salze.

zugesetzt, und die Flasche nach dem Entweichen eines Theils der Kohlensäure verkorkt, so scheidet sich nach einigen Tagen kohlens. Zinnoxydul als schweres krystallinisches Pulver ab, welches unter dem Mikroscop kleine Warzen mit glänzenden Krystallflächen zeigt und $2 SnO, CO_2$ ist; es zersetzt sich an der Luft rasch unter gelber Färbung, in Wasser, welches zweifach-kohlens. Natron enthält, unter schwarzer Färbung.

Für jedes der von Deville früher (1) beschriebenen Kalidoppelsalze existirt ein entsprechendes Ammoniakdoppelsalz; aber einzelne Ammoniakdoppelsalze giebt es, für welche sich die entsprechenden Kalidoppelsalze nicht erhalten liefsen. Die kohlens. Ammoniakdoppelsalze entstehen und erhalten sich nur bei niederer Temperatur, nicht im Sommer. — Bleibt der Niederschlag, welcher auf Zusatz von salpeters. Kobaltoxydul zu einer mit Ammoniak versetzten Lösung von überschüssigem gewöhnlichem anderthalbfach-kohlens. Ammoniak entsteht, mit der letzteren Flüssigkeit in Berührung, so wird er allmälig zu kleinen rothen, strahlenförmig gruppirten Prismen, die sich bei niederer Temperatur in der Flüssigkeit, in welcher sie sich bildeten, und an der Luft lange erhalten, und die Zusammensetzung $CoO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4 HO$ haben. Mischt man salpeters. Kobaltoxydul und zweifach-kohlens. Ammoniak bei 15 bis 18°, so bildet sich ein Doppelsalz $2 (CoO, CO_2) + NH_4O, 2 CO_2 + 9 HO$ als rothe glimmerartige glänzende Substanz, die sich an der Luft leicht verändert und unter Ammoniakverlust zu einem braunen Pulver wird; bei 0° bildet sich ein im Wassergehalt verschiedenes Doppelsalz, $2 (CoO, CO_2) + NH_4O, 2 CO_2 + 12 HO$, in hellrothen glimmerartigen Blättchen, das sich noch leichter zersetzt. — Unter dem Einflufs von überschüssigem zweifach-kohlens. Ammoniak wird der darin durch salpeters. Nickeloxydul hervorgebrachte Niederschlag

(1) Jahresber. f. 1851, 309 ff.

allmälig erst zu dem oben erwähnten einfach-kohlens. Nickel- oxydul, dann zu einem Ammoniakdoppelsalz, welches letztere, frei von beigemengtem ersterem Salze, durch langes Zusammenstehen des Niederschlags mit einem grofsen Ueberschufs von zweifach-kohlens. Ammoniak erhalten werden kann; es bildet apfelgrüne Krystalle 2 (NiO, CO_2) + NH_4O, 2 CO_2 + 9 HO. — Zweifach-kohlens. Ammoniak giebt mit Magnesiasalzen leicht zersetzbare Producte, die zuletzt unter Verlust von Wasser und Ammoniak zu einem Doppelsalz aus zwei neutralen Salzen werden. Als erstes Einwirkungsproduct wurde einmal, bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von zweifach-kohlens. Ammoniak, ein körnig-krystallinisches Pulver 2 (MgO, CO_2) + NH_4O, 2 CO_2 + 9 HO erhalten; ein andermal, unter fast denselben Umständen, aber bei sehr niedriger Temperatur, ein weifses glimmerartiges Salz 2 (MgO, CO_2) + NH_4O, 2 CO_2 + 12 HO. — Zweifach-kohlens. Ammoniak verbindet sich nicht mit kohlens. Zinkoxyd, sondern der zuerst sich bildende mehr gallertartige Niederschlag wird zu amorphem pulverförmigem neutralem Salz 2 (ZnO, CO_2) + HO. — Auch kohlens. Kupferoxyd verbindet sich nicht mit zweifach-kohlens. Ammoniak, in welchem es sich jedoch unter Entwickelung von Kohlensäure auflöst. — Beim Zusammenbringen von Zinnoxydulsalzen mit einer Lösung von zweifach-kohlens. Ammoniak entwickelt sich reichlich Kohlensäure. Füllt man eine Flasche zur Hälfte mit gesättigter Lösung von zweifach-kohlens. Ammoniak, setzt einige Krystalle von Zinnchlorür zu, verschliefst nach dem Entweichen eines Theils der Kohlensäure die Flasche und läfst dieselbe mit der Mündung in Wasser eintauchend stehen, so findet sich am andern Tage eine Schichte weifser seideartiger Krystalle, anscheinend kleiner hexagonaler Prismen, von der Zusammensetzung 2 SnO, CO_2 + NH_4O, 2 CO_2 + 3 HO, die durch kaltes Wasser und durch sehr schwache Erwärmung zerlegt werden. Unter denselben Umständen bildet sich aus Zinnoxydulsalzen und zweifach-kohlens. Kali

Kohlens. Salze.

Kohlens. Salze. ein Doppelsalz 2 SnO, CO_2 + KO, 2 CO_2 + 2 HO in weifsen asbestartigen Nadeln von ähnlichen Eigenschaften.

Deville (1) hat auch die Krystallformen einzelner in seiner früheren Mittheilung (2) beschriebener Doppelsalze untersucht. Es krystallisiren monoklinometrisch, mit dem Verhältnifs der Hauptaxe a zu der Orthodiagonale b zu der Klinodiagonale c und dem Winkel L der beiden schief geneigten Axen :

CoO, CO_2+NaO, CO_2+4 HO a : b : c = 1,0958 : 1 : 1,2295 L = 65°52′

CuO, CO_2+NaO, CO_2+3 HO a : b : c = 1,7602 : 1 : 0,9512 L = 79°29′

Rhombisch krystallisirt mit dem Verhältnifs der Hauptaxe a zu den Nebenaxen b und c :

NiO, CO_2 + KO, CO_2 + 4 HO a : b : c = 1 : 0,5707 : 0,5914.

Mit dem letztern scheint ihm das von Favre (3) analysirte Doppelsalz MgO, CO_2 + NH_4O, CO_2 + 4 HO isomorph zu sein.

Boron. Eine Spur Borsäure läfst sich nach Fresenius (4) in dem Wasser des Kochbrunnens zu Wiesbaden, unter Benutzung der von H. Rose (5) angegebenen empfindlichen Reaction (Ansäuern der zu untersuchenden Flüssigkeit mit Salzsäure, Eintauchen eines Streifchens Curcumapapier und Trocknen desselben, wo bei Anwesenheit von Borsäure der eingetauchte Theil sich rothbraun färbt), nachweisen; ebenso nach Wildenstein (6) in dem Wasser der Kaiserquelle von Aachen.

Ueber Verbindungen von Borsäure und Wasser mit verschiedenen Metalloxyden vgl. S. 311 ff.

Phosphor. Schrötter (7) hat seine Versuche zur Bestimmung des Aequivalentgewichts des Phosphors, über deren Re-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 460. — (2) Jahresber. f. 1851, 309 ff. — (3) Ann. ch. phys. [3] X, 474; Berzelius' Jahresber. XXV, 267. — (4) J. pr. Chem. LV, 163; Pharm. Centr. 1852, 347; J. pharm. [3] XXIII, 76. — (5) Ausführl. Handb. d. analyt. Chem. I, 919. 946. — (6) J. pr. Chem. LV, 165; Pharm. Centr. 1852, 347. — (7) Denkschriften der mathem.-naturwissensch. Classe der Wiener Academie, IV; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 131.

sultate nach früheren Mittheilungen berichtet wurde (1), jetzt mit allen Einzelnheiten beschrieben. Er hat ferner (2) ausführlich gezeigt, wie wenig Anspruch auf Genauigkeit Jacquelain's Versuche über das Aequivalentgewicht des Phosphors (3) machen können.

Amorpher Phosphor.

Schrötter's Verfahren zur Darstellung des amorphen Phosphors im Grofsen ist nun veröffentlicht worden (4); es ist dasselbe, welches auch der Darstellung dieses Präparats im Kleinen (5) zu Grunde liegt.

Brodie (6) hat Versuche angestellt über die Einwirkung des Jods auf Phosphor, in so fern der letztere dadurch in die amorphe Modification übergeführt wird. Bei Erhitzen einer Lösung von Jod und stark überschüssigem Phosphor in Schwefelkohlenstoff in einer zugeschmolzenen Glasröhre auf 100° bildet sich ein reichlicher rother Niederschlag, in welchem alles angewendete Jod enthalten ist und 54,5 bis 68 pC. Phosphor (um so mehr Phosphor, um je gröfser der Ueberschufs an demselben in der Lösung war). Brodie betrachtet diesen Niederschlag als ein Gemenge einer Verbindung von Jod mit Phosphor und amorphen Phosphors; letzterer kann reiner (so dafs das Product 95 pC. Phosphor enthält) durch Kochen des Niederschlags mit einer Lösung von kohlens. Natron erhalten werden. Wird der Niederschlag in einer engen Röhre erhitzt, so sublimirt er ohne zu schmelzen; die sublimirte Substanz gleicht sublimirtem Arsen, sie ist reicher an Phosphor, als die zur Sublimation angewendete, und Schwefelkohlenstoff entzieht ihr Jodphosphor und etwas gewöhnlichen Phosphor. Beim Erhitzen von geschmolzenem Phosphor mit sehr

(1) Jahresber. f. 1850, 262; f. 1851, 312. — (2) Wien. Acad. Ber. VIII, 241; J. pr. Chem. LVII, 315. — (3) Jahresber. f. 1851, 312. — (4) Pharm. J. Trans. XI, 369; aus Journal of Arts, April 1852, 278 in Dingl. pol. J. CXXIV, 271. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 336; f. 1850, 261. — (6) Chem. Soc. Qu. J. V, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 337.

Amorpher Phosphor.

wenig Jod (im Aequivalentgewichtsverhältnifs 100 : 1 etwa) färbte sich die Masse bei 100° tief roth, bei 120 bis 130° schied sich ein scharlachrothes Pulver aus, bei 140° erschien die Masse fest, und bei etwa 200° erfolgte eine Explosion; fast aller Phosphor war in die amorphe Modification übergegangen. Bei Anwendung gröfserer Mengen Phosphor wird noch mehr desselben durch das Jod (bis gegen 400 Aeq. Phosphor durch 1 Aeq. Jod) in die amorphe Modification umgewandelt. Diese Umwandlung kann auch so eingeleitet werden, dafs man Phosphor in einem mit Kohlensäure gefüllten Glasgefäfse schmilzt, und durch eine fast bis zu dem Phosphor reichende Glasröhre etwas Jod hinzuwirft, wo lebhafte Einwirkung unter beträchtlicher Wärmeentwicklung eintritt; die Masse erscheint alsdann hart, halbmetallisch und schwarz, und giebt ein rothes Pulver. Der Versuch gelingt auch, wenn der Phosphor unter starker Salzsäure (nicht, wenn er unter Wasser) geschmolzen und dann etwas Jod zugesetzt wird. Der durch die Einwirkung von Jod in die amorphe Modification übergeführte Phosphor destillirt bei starker Erhitzung fast unverändert; der destillirte enthält nur Spuren gewöhnlichen Phosphors. Brodie läfst es dahin gestellt, ob der amorphe Phosphor wirklich bei Gegenwart von Jod unverändert destillirbar ist (der reine amorphe Phosphor geht bei der Destillation in gewöhnlichen über), oder ob er dabei zunächst zu gewöhnlichem wird, welcher seinerseits durch den anwesenden Jodphosphor wieder zu amorphem gemacht wird; doch neigt er zu der ersteren Ansicht hin. Der durch die Einwirkung von Jod dargestellte amorphe Phosphor zeigt einige Verschiedenheiten von dem nur durch höhere Temperatur dargestellten, sofern der erstere leichter durch Kali angegriffen wird und gewisse Metalllösungen (schwefels. Kupferoxyd z. B.) fällt, was Brodie durch den Gehalt an einer kleinen Menge Jod erklärt; das spec. Gew. des mittelst Jod dargestellten amorphen Phosphors fand Brodie = 2,23, das des mittelst Hitze allein dargestellten

Amorpher Phosphor.

= 2,14 (die Wägungen wurden in Schwefelkohlenstoff vorgenommen). Brodie ist der Ansicht, bei der Einwirkung des Jods auf Phosphor beim Erhitzen bilde sich zuerst Jodphosphor, wahrscheinlich PJ_2; der in diesem enthaltene Phosphor gehe dann in die amorphe Modification über; dann werde diese Verbindung zersetzt, amorpher Phosphor daraus ausgeschieden und eine flüchtigere Jodverbindung gebildet, die auf weiteren Phosphor mit demselben Endresultat einwirken könne, so dafs durch Wiederholung dieser Vorgänge eine grofse Menge Phosphor zu amorphem werden könne.

Mittheilungen über die Bildung von Schwefelphosphor, welcher amorphen Phosphor enthalte, und die Darstellung des letzteren machte Reinsch (1); Riegel (2) über die Entstehung von amorphem Phosphor unter Einwirkung von Sonnenlicht.

Brame (3) hat einige Angaben gemacht über die Bläschenform und das Krystallinischwerden des Phosphors, und den Einflufs des Lichts darauf; bestimmtere Resultate sind dabei nicht erzielt worden. Schrötter (4) hat vorläufig mitgetheilt, dafs der als Phosphoroxyd bezeichnete und als P_2O betrachtete Körper nichts anderes sei als amorpher Phosphor in verschiedenem Grad von Reinheit und Zertheilung.

Ueber das Verhalten des Phosphors zu trocknenden Oelen hat Jonas (5) Beobachtungen angestellt. 1 Theil Phosphor mit 4 Theilen Leinöl unter Umrühren auf 75° erhitzt wirkt heftig darauf ein; die Mischung, dann sogleich vom Wasserbad weggenommen, ist nach dem Erkalten lederartig und braunschwarz, und in Leinöl unlöslich. 1 Theil Phosphor giebt mit 8 Theilen Leinöl ebenso eine dünne

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 212. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 351. — (3) Instit. 1852, 29; ferner Compt. rend. XXXV, 728. — (4) Wien. Acad. Ber. VIII, 246. — (5) Arch. Pharm. [2] LXX, 139; Pharm. Centr. 1852, 607; J. pharm. [3] XXII, 469.

theerartige Flüssigkeit, die sich in allen Verhältnissen mit trocknendem Oele mischen läfst. 1 Phosphor giebt mit 12 Mohn-, Mandel- oder Nufsöl bei 75 bis 100° eine Verbindung, die schon während der Einwirkung selbst sich in zwei Theile, einen cautchoucartigen und einen flüssig bleibenden, sondert.

Leuchten des Phosphors.

Schrötter (1) hat Untersuchungen über das Leuchten des Phosphors ausgeführt. Er ist zu dem Resultat gekommen, dafs das Leuchten des Phosphors stets durch Oxydation, niemals durch blofse Verdunstung desselben, als eine Folge in der Aenderung des Aggregatzustandes, eintrete, welche letztere Ansicht durch Marchand (2) vertheidigt worden war. — In der auf 1^{mm} Quecksilberdruck verdünnten Luft einer Luftpumpenglocke erhebt sich etwa 10 bis 15 Minuten nach vollendeter Verdünnung eine Flamme von dem leuchtenden Phosphor, welche den inneren Raum der Glocke mit einer leuchtenden, undurchsichtigen, bläulichen Atmosphäre erfüllt; eine halbe Minute später zieht sich diese leuchtende Atmosphäre um die Phosphorstange zusammen, und dann bleibt alles dunkel, selbst bei Erwärmen der Glocke; der Zutritt von äufserst wenig Luft in die Glocke bewirkt die Erneuerung der leuchtenden Atmosphäre. Im Toricelli'schen Vacuum leuchtet der Phosphor gar nicht, selbst beim Erhitzen bis zum Kochen und Sublimiren. In einer innen befeuchteten, mittelst Quecksilber abgesperrten, mit reinem, durch Electrolyse gewonnenem Wasserstoffgas gefüllten Glocke leuchtete der Phosphor etwa eine Viertelstunde lang (wohl wegen einer geringen Menge beigemischter Luft), dann aber nicht mehr und selbst nicht bei dem Erhitzen der Glocke auf 80 bis 90°, wobei der Phosphor reichlich sublimirte. Als durch Electrolyse dargestelltes Wasserstoffgas über Phosphor geleitet wurde, so dafs der ganze Apparat vor dem Beginn

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 414; J. pr. Chem. LVIII, 150; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 378. — (2) Jahresber. f. 1850, 260.

der Wasserzersetzung mit Flüssigkeit gefüllt war und das Gas keine Luft, sondern nur Wasser zu verdrängen hatte, leuchtete der Phosphor selbst bei starkem Erhitzen nicht im Geringsten. Als mittelst Zink und Schwefelsäure dargestelltes, durch Aetzkali, Schwefelsäure u. a. gereinigtes Wasserstoffgas über Phosphor geleitet wurde, zeigte derselbe Leuchten, aber dieses blieb aus, als Kupferspäne, über welche das Wasserstoffgas vor seinem Zutreten zum Phosphor strich, zum Glühen erhitzt wurden und die kleine Menge Sauerstoff, die dem Wasserstoffgas beigemengt war, beseitigten. — Bei diesen Versuchen war die Anwendung von Korken und Cautchoucröhren, an deren Oberfläche immer eine sauerstoffhaltige Schichte sich befindet, ausgeschlossen, und die Beobachtungen wurden in einem finsteren Zimmer nach längerem Aufenthalte in demselben angestellt.

Leuchten des Phosphors.

Metallreductionen durch Phosphor.

Wicke (1) hat einige Metallreductionen durch Phosphor untersucht, im Anschluſs an Wöhler's Beobachtung (2), daſs Phosphor in Combination mit Kupfer einen electrischen Strom erregt. Eine mit einem Silberstreifen umwundene Phosphorstange überzog sich, in eine ziemlich concentrirte Lösung von salpeters. Silberoxyd eingetaucht, im Verlauf einiger Wochen mit einer äuſserst glänzenden Decke von krystallinischem Silber; der Phosphor hatte sich nur oberflächlich mit einer dünnen Lage von dunklem Phosphorsilber bedeckt und war im Innern unverändert. In ähnlicher Weise fand bei einer Combination von Phosphor und Blei in einer Lösung von salpeters. Bleioxyd Reduction von krystallinischem Blei auf dem Blei statt, während sich der Phosphor mit einer dünnen schwarzen Haut überzog; die Wirkung war jedoch schwach und hörte bald auf. Eine Phosphorstange, die sich in dicht eingedrücktem Kupferoxyd in einer mit Wasser gefüllten und luftdicht verschlossenen Röhre befand, bewirkte eine lang-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 145. — (2) Jahresber. f. 1851, 364.

Verschiedene Modificationen des Schwefels.

bei dem Ausscheiden aus der alkoholischen Lösung solche prismatische Krystalle. — Nach einer späteren Mittheilung Deville's (1) sind diese Prismen bestimmt monoklinometrisch. Bei dem Erkalten von siedend mit Schwefel fast gesättigtem Benzol scheiden sich zuerst Prismen, die manchmal zu Blättchen verkürzt sind, und einige rhombische Pyramiden aus; letztere bleiben durchsichtig, die Prismen aber werden allmälig undurchsichtig. Die zuerst sich ausscheidenden Prismen zeigen diese Umänderung rascher, als die aus der weiter erkalteten Lösung sich abscheidenden; bei Berührung geht die Umänderung augenblicklich vor sich; bei Betrachtung mit der Loupe sieht man, dafs die Umänderung von Einem Punkt an der Oberfläche des Krystalls ausgeht, wo an der Stelle der früheren glatten Fläche Hervorragungen von kleinen rhombischen Pyramiden sich zeigen, und bald ist das Prisma ganz in ein Aggregat parallel gestellter Pyramiden verwandelt. Bei dieser Umwandlung scheint Wärme entwickelt zu werden. Verdünntere Lösungen von Schwefel in Benzol scheiden noch bei niedrigerer Temperatur den Schwefel in Prismen ab, als concentrirtere; aber unter 22° scheiden sich nur rhombische Pyramiden, theilweise nadelförmig verlängert, aus. Deville glaubt, dafs der Schwefel zwischen 22 und 110° zweimal aus der rhombischen Modification in die monoklinometrische übergehe. Versuche, die er über die Erkaltungsgeschwindigkeit von Schwefel, der auf 300° erhitzt worden war, anstellte, ergaben keine bestimmteren Resultate; die Erkaltung geht nicht regelmäfsig vor sich, und bei gewissen Temperaturen (um 150° z. B.) verlangsamt sie sich auffallend.

Brame (2) giebt an, dafs jede Art von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei erhöhtem Druck und erhöhter Temperatur, z. B. in eine Glasröhre eingeschmolzen, löslich ist;

(1) Compt. rend. XXXIV, 561; Instit. 1852, 113; J. pr. Chem. LVI, 363; Pharm. Centr. 1852, 529. — (2) Instit. 1852, 28.

Verschiedene Modificationen des Schwefels.

er hat ferner noch Mittheilungen gemacht über den Schwefel in Bläschenform (1) und das spec. Gewicht des Schwefels in verschiedenen Zuständen (2), aus welchen Versuchen indefs sich Nichts Bestimmtes ergiebt.

Mitscherlich (3) hat die Menge Wärme genauer bestimmt, welche bei dem Uebergang der monoklinometrischen Modification des Schwefels in die rhombische entwickelt wird. Bereitet man monoklinometrische Krystalle durch Schmelzen des Schwefels und Abgiefsen des noch flüssigen, so wie sich beim Erkalten einige wenige Krystalle gebildet haben, so verändern sich diese nur langsam, erst im Verlauf einiger Tage vollständig. Eine gröfsere Masse von monoklinometrischen Krystallen, namentlich wenn man diese zusammenhängend läfst, geht hingegen rascher in die rhombische Modification über. Diese Umänderung kann sehr schnell bewirkt werden durch verschiedene Flüssigkeiten, in welchen der Schwefel löslich ist, am besten durch Schwefelkohlenstoff. Taucht man die frischen, durch Schmelzen bereiteten Krystalle in eine gesättigte Auflösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff, so findet die Umänderung sogleich statt, und auf der Oberfläche und im Innern der einzelnen Krystalle bilden sich erkennbare rhombische Pyramiden; wird die Spitze eines Krystalls mit Schwefelkohlenstoff berührt, so verbreitet sich von dieser Stelle aus die Umänderung rasch durch den ganzen Krystall. Durch Bestimmung der Temperaturerhöhung, welche bei der Einwirkung von einer gesättigten Lösung des Schwefels in Schwefelkohlenstoff auf monoklinometrischen Schwefel stattfindet, oder welche monoklinometrische Krystalle zerstofsen (wo die Umänderung rasch

(1) Compt. rend. XXXIV, 990. — (2) Instit. 1852, 192; ferner Compt. rend. XXXV, 748; Pharm. Centr. 1853, 46; Phil. Mag. [4] V, 149. Bericht über Brame's Untersuchungen von Dufrenoy Compt. rend. XXXVI, 463. — (3) Berl. Acad. Ber. 1852, 636; Pogg. Ann. LXXXVIII, 328; J. pr. Chem. LVIII, 239; Pharm. Centr. 1853, 103; Instit. 1853, 193.

Verschiedene Modificationen des Schwefels.

eintritt) zeigen, fand Mitscherlich, dafs die bei dem Uebergang des monoklinometrischen Schwefels in rhombischen freiwerdende Wärme hinreicht, dieselbe Menge Schwefel um 12°,1 zu erwärmen, dafs sie mithin (da die spec. Wärme des Schwefels = 0,188 ist) 2,27 Wärmeeinheiten beträgt. — Auch der zähe Schwefel ändert sich in Berührung mit Schwefelkohlenstoff schnell, etwa in einer halben Stunde, in gewöhnlichen Schwefel um.

Selmi (1) hat Mittheilungen gemacht über weichen Schwefel, welchen er erhielt durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff mittelst Chlor, Jod, Untersalpetersäure, Salpetersäure, Königswasser, schwefels. Eisenoxyd, schweflige Säure; durch freiwillige Zersetzung von polythions. Salzen in schwach saurer Lösung; durch Zersetzung von unterschwefligs. Alkali mittelst starker Salzsäure; endlich durch Condensation von Schwefeldampf mittelst Wasserdampf (2). Hinsichtlich des bei Einwirkung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff in Wasser sich bildenden weichen Schwefels hebt Selmi nochmals die schon früher (3) von ihm beobachtete Eigenschaft hervor, mit Wasser eine fast klare Emulsion zu geben; er bespricht im Allgemeinen die Bildung von Pseudo-Solutionen, wie er das Aufquellen und Zertheilen von stärkmehl-, eiweifs-, leim- und schleimartigen Substanzen, sowie das des eben erwähnten Schwefels in Wasser nennt. Die neue Mittheilung Selmi's fügt zu dem über amorphen Schwefel Bekannten und dem über die klare Emulsion des Schwefels früher Angegebenen nichts Wesentliches hinzu.

Schönbein (4) hat Beobachtungen über den Farbenwechsel des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen angestellt. Kleine Stücke krystallisirten Schwefels erscheinen

(1) J. pharm. [3] XXI, 418; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 49. — (2) Ueber Bildung von amorphem Schwefel auf nassem Wege vgl. Jahresber. f. 1851, 315. — (3) Jahresber. f. 1850, 264 f. — (4) J. pr. Chem. LV, 161.

bei — 50° beinahe farblos im Vergleich zu ihrer Färbung bei 0°, und bei letzterer Temperatur sehr blafs im Vergleich zu der Färbung bei 100°. Schwefelblumen sind bei — 50° weifs, bei + 100° stark gelb. Er erinnert dann noch daran, dafs der geschmolzene Schwefel um so dunkler erscheint, um je stärker derselbe erhitzt ist, findet Analogieen in dem Farbenwechsel des Schwefels und dem von sauerstoffhaltigen Substanzen, und neigt zu der Ansicht hin, der Schwefel, wie auch Chlor, Brom und Jod, sei selbst sauerstoffhaltig.

Metallreductionen durch Schwefel. Wicke (1) hat im Anschlufs an seine Versuche über Metallreductionen mittelst Phosphor (vgl. S. 333) auch einige Versuche mit Schwefel angestellt. Mit einem Bleistreifen umwundener Schwefel bewirkte in einer Lösung von salpeters. Bleioxyd die Reduction von Blei auf dem Blei in Gestalt eines lose aufliegenden krystallinischen Ueberzugs. Ein mit einem blanken Kupferdraht umwundenes Stück Schwefel bedeckte sich in einer gesättigten Lösung von schwefels. Kupferoxyd nach einiger Zeit da, wo es das Kupfer berührte, mit lose aufliegendem krystallinischem indigfarbenem Schwefelkupfer, während der Kupferdraht aufgelöst wurde; bei Anwendung einer Lösung von salpeters. Kupferoxyd war die Wirkung noch rascher; als nur verdünnte Schwefelsäure angewendet wurde, hatte keine Wirkung statt.

Schwefelsäure. Wöhler (2) hat die Resultate von Versuchen über die Bildung von Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Sauerstoffgas mitgetheilt, welche Mahla auf seine Veranlassung angestellt hat. Ein getrocknetes Gemenge von etwa 2 Vol. schwefligs. Gas und 1 Vol. Sauerstoffgas oder auch atmosphärischer Luft wurde über in einem Glasrohr zum schwachen Glühen erhitztes Oxyd geleitet. Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd veranlafste sogleich die

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 146. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 255; J. pr. Chem. LVI, 184; Pharm. Centr. 1852, 392; Instit. 1852, 160.

Schwefelsäure.

Bildung dicker weifser Nebel von Schwefelsäure; besonders kräftig wirkte ein durch Fällung bereitetes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd; unbegrenzte Mengen der Gase scheinen durch diese Oxyde zu Schwefelsäure vereinigt werden zu können. Kupferoxyd wird beim Erhitzen in reinem schwefligs. Gas zu Oxydul, Eisenoxyd zu Oxyd-Oxydul reducirt, und die Bildung von Schwefelsäuredämpfen hört auf, sobald die Reduction innerhalb der angegebenen Grenzen vollendet ist; Chromoxyd bleibt unter diesen Umständen unverändert. Schwammförmiges metallisches Kupfer bewirkt selbst bei längerer Berührung mit einem Gemenge von 2 Vol. schwefligs. Gas und 1 Vol. Sauerstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur keine Bildung von Schwefelsäure; beim Erhitzen werden Schwefelsäuredämpfe erst dann gebildet, wenn das Kupfer oberflächlich sich in Oxyd verwandelt hat. Aetzkalk, in einem solchen Gasgemenge erhitzt, wird unter lebhaftem Erglühen zu schwefels. Salz, ohne dafs sich freie Schwefelsäure bildet. Wird das Gasgemenge mit Wasserdampf durch ein schwachglühendes Porcellanrohr geleitet, so bildet sich keine freie Schwefelsäure. Polirtes reines Platinblech bewirkt, wie Platinschwamm, weit unter der Glühhitze, aber nicht bei gewöhnlicher Temperatur, die Vereinigung von schwefligs. Gas und Sauerstoffgas zu wasserfreier Schwefelsäure, ohne an seiner Oberfläche verändert zu werden. — Mahla beobachtete noch, dafs ein durch Fällung bereitetes, geglühtes Gemenge von Eisenoxyd und Kupferoxyd, erwärmt in einen in die Luft strömenden Strahl von Wasserstoffgas gehalten, darin glühend wird und glühend bleibt, wie Platinschwamm.

Schaeuffele (1) hat, im Anschlufs an frühere Versuche (2), Krystalle dargestellt, welche die schwefels. Salze verschiedener Oxyde aus der Magnesiareihe gemischt ent-

(1) Rev. scientif. industr. [4] I, 137; J. pharm. [3] XXI, 81; J. pr. Chem. LV, 371. — (2) Jahresber. f. 1850, 320.

hielten. Die Krystalle hatten im Allgemeinen die Zusammensetzung $RO, SO_3 + 7 HO$, wo R verschiedene isomorphe Metalle bedeuten kann; nur die Krystalle, welche Kupfer und Mangan enthielten, hatten die Zusammensetzung $RO, SO_3 + 5 HO$.

Schwefelmetalle.

Fremy (1) hat durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf mehrere Sauerstoffverbindungen die den letzteren entsprechenden Schwefelverbindungen dargestellt. Beim Ueberleiten von Schwefelkohlenstoffdampf über Kügelchen, die aus Kohle und gelatinöser Kieselerde gemengt und in einer Porcellanröhre zum Rothglühen erhitzt waren, condensirte sich in der Röhre *Schwefelsilicium* in weifsen seideartigen Nadeln, die für sich wenig flüchtig sind, aber von anderen Dämpfen leicht mitgerissen werden. Das Schwefelsilicium zersetzt sich, in einem Strom von feuchter Luft erhitzt, leicht unter Abscheidung von Kieselerde in wasserfreien seideartigen Krystallen; mit Wasser entwickelt es lebhaft Schwefelwasserstoff und die entstehende Kieselerde bleibt im Wasser gelöst; Fremy glaubt, dafs sich hieraus etwas hinsichtlich der Bildung der kieselerdehaltigen Schwefelwasser schliefsen lasse. In gleicher Weise wurden *Schwefelboron* und *Schwefelaluminium* dargestellt, die sich in Berührung mit Wasser gleichfalls zersetzen. Zur Darstellung von *Schwefelmagnesium* erwies sich der Zusatz von Kohle zur Magnesia, auf welche Schwefelkohlenstoffdampf einwirkte, nicht als nützlich; das Schwefelmagnesium ist krystallisirbar und löslich in kaltem Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur entwickelt die Lösung nur langsam Schwefelwasserstoff, beim Sieden so reichlich, dafs Aufbrausen eintritt, und gleichzeitig scheidet sich Magnesia ab.

Jod. Vorkommen des Jods.

Chatin hat seine Untersuchungen über das Vorkommen von Jod in der Luft, dem Wasser und den Nahrungs-

(1) Compt. rend. XXXV, 27; J. pharm. [3] XXII, 241; J. pr. Chem. LVII, 106; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 226; Edinb. Phil. J. LIII, 275.

Vorkommen des Jods.

mitteln fortgesetzt (1). In Einer Mittheilung (2) bespricht er specieller den Jodgehalt der Gewässer einzelner Gegenden Frankreichs und Piemonts. In den Alpen seien die Luft und alle Wasser arm an Jod; in einer gewissen Entfernung von den Gebirgen seien die Luft und die weichen Wasser reich, die harten Wasser arm an Jod. In einer andern Mittheilung (3) bespricht er, dafs das Wasser der Ackererde ungleiche Mengen Jod entzieht, aufser je nach dem Gehalte der Erde an Jodverbindungen auch je nach den Eigenschaften des Wassers; heifses Wasser entziehe viel mehr als kaltes, ein Gehalt des Wassers an kohlens. Alkali lasse gleichfalls mehr Jod in Lösung übergehen. Er beharrt dabei, unzureichenden Gehalt der Luft, des Bodens, des Wassers und der Nahrungsmittel an Jod als die Hauptursache des Vorkommens von Kropf und Kretinismus zu betrachten, und theilt die Gegenden je nach dem Vorkommen dieser Krankheiten in verschiedene Zonen, als deren Grenzen er einerseits die Verhältnisse der Gegend von Paris betrachtet, wo während 24 Stunden in der Luft, dem Wasser und den Nahrungsmitteln je $^1/_{100}$ bis $^1/_{200}$ Milligramm Jod von Einem Menschen genossen werden, andererseits die Verhältnisse einiger Alpenthäler, wo diese Gröfse höchstens $^1/_{2000}$ Milligramm betrage; in den letzteren Gegenden sei es wesentlich das Fehlen des Jods, was das Auftreten der genannten Krankheiten bedinge.

Grange (4) theilt diese Ansicht über den Einflufs des Jods nicht; in denselben Thälern nehme mit der gröfseren Höhe der Gehalt des Wassers an Jod und die Häufig-

(1) Die früheren Untersuchungen Chatin's vgl. Jahresber. f. 1850, 267. 268; f. 1851, 319. 320. Einen übersichtlichen Bericht über die Untersuchungen Chatin's, sowie über verwandte von E. Marchand, Nièpce und Meyrac, erstattete Bussy (Compt. rend. XXXV, 505; J. pharm. [3] XXII, 364; J. pr. Chem. LVII, 460). — (2) Compt. rend. XXXIV, 14; im Ausz. Instit. 1852, 1; J. pr. Chem. LV, 463. — (3) Compt. rend. XXXIV, 51; im Ausz. Instit. 1852, 10; J. pr. Chem. LV, 467. — (4) Compt. rend. XXXIV, 332.

keit des Kropfes zugleich ab. Nach Grange findet sich Jod auch in dem normalen Menschenharn, aber Brom sei in noch gröfserer Menge in demselben enthalten; in dem Harn sei stets (auch bei Kropfkranken) Brom enthalten, und zwar in gröfserer Menge als in dem genossenen Wasser; der Jodgehalt des Harns verändere sich je nach der Nahrung; auf bedeutenderen Gebirgshöhen sei er merklich kleiner. Im Gletscherwasser fand Grange kein Jod, aber Spuren von Chlorverbindungen; in dem Flufswasser im Allgemeinen mehr Jod bei gröfserer Entfernung von der Quelle.

Vorkommen des Jods.

Ueber das Vorkommen von Jod im Wasser vgl. auch den Anhang zum Bericht über analytische Chemie (Untersuchungen über Regen-, Quell- u. a. Wasser).

St. Macadam (1) fand nach dem Durchleiten von Luft (bei Edinburgh) durch Aetzkali oder Aetznatron in der Flüssigkeit allerdings Spuren von Jod (2), allein eine genauere Untersuchung ergab, dafs dieses schon in den angewendeten Alkalien enthalten war, und dafs jede Probe von kohlens. Kali, kohlens. Natron und Kalk Jod enthielt. Nachdem mehr als 300 Cubikfufs Luft nach einander über feuchtes, mit Stärkmehlkleister bestrichenes Papier, durch eine mittelst einer Kältemischung stark erkaltete Flasche und durch eine Lösung von salpeters. Silberoxyd geleitet worden waren, zeigte sich das mit Stärkmehlkleister bestrichene Papier nicht verändert, das in der erkalteten Flasche condensirte Wasser frei von Jod, die Silberlösung unverändert und gleichfalls frei von Jod. Als mehr als 4000 Cubikfufs Luft nach einander über Stärkmehlkleister-Papier, durch einen mittelst einer Kältemischung kalt gehaltenen Kühlapparat, über Bimsstein und Eisenfeile, mit etwas Wasser befeuchtet, über Bimsstein und Bleispähne,

(1) Edinb. Phil. J. LIII, 315; Chem. Gaz. 1852, 281; J. pr. Chem. LVII, 264; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 58; J. pharm. [3] XXIII, 316. — (2) Zur Aufsuchung des Jods bediente sich Macadam stets des von Price (Jahresber. f. 1851, 620) angegebenen Verfahrens.

Vorkommen des Jods.

mit einer Lösung von essigs. Bleioxyd befeuchtet, und durch einen zweiten Kühlapparat geleitet wurden, war nirgends, auch nicht in dem condensirten Wasser, eine Spur von Jod zu finden. Dasselbe negative Resultat ergab sich, als mehr als 100000 Kubikfufs Luft nach einander durch destillirtes Wasser, über Stärkmehlkleister-Papier, über Bimsstein mit destillirtem Wasser, Eisenfeile und etwas Zucker, und endlich über Bimsstein mit einer Lösung von essigs. Bleioxyd geleitet wurden. Auch im Regenwasser (3 bis 12 Gallons wurden zu jeder Untersuchung angewendet) suchte Macadam vergeblich nach Jod. Doch stellt er die Möglichkeit, dafs an anderen Orten und zu anderen Zeiten nachweisbare Mengen Jod in der Luft und im Regenwasser enthalten sein können, nicht in Abrede. — Bei Untersuchung des Jodgehaltes von Aschen fand Macadam Jod in jeder Art von Potasche, roher (darin auch Spuren von Brom) und gereinigter, auch in zweifach-kohlens. Kali. In Holzkohlenasche fand sich stets etwas Jod, doch weniger als in der Asche saftiger, an sumpfigen Orten gewachsener Pflanzen. In einer grofsen Anzahl von Pflanzen fand Macadam nachweisbaren Jodgehalt; hinsichtlich der Liste dieser Pflanzen müssen wir auf die Abhandlung verweisen. Zur Vermeidung eines Verlustes an Jod bei dem Einäschern empfiehlt Macadam, die zu untersuchende Pflanze nur zu verkohlen, gepulvert mit heifsem Wasser zu behandeln, und das Filtrat auf Jod zu prüfen. — Auch in verschiedenen Sorten roher und gereinigter Soda, zweifach-kohlens. Natron und Kalk fand Macadam einen Gehalt an Jod.

Macadam bestätigte endlich noch das Vorkommen von Jod in der Asche von Steinkohlen (1). Auch Graf (2) fand Spuren von Jod in den Steinkohlen von Obernkirchen in der Grafschaft Schaumburg.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 267 f. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 186.

Schönbein (1) hat, ohne eine Erklärung der Thatsache zu geben, mitgetheilt, dafs Jodkalium, Jodnatrium, Jodzink oder Jodeisen mit wässeriger schwefliger Säure zusammengebracht diese sofort stark gelb färbt, welche Färbung beim Verjagen der Säure durch Hitze oder bei Zusatz von Kali oder Ammoniak wieder verschwindet; ferner, dafs Krystalle von Jodkalium u. a. sich in gasförmiger schwefliger Säure gelb färben, an der Luft aber wieder farblos werden.

Langlois (2) hat Untersuchungen über die Ueberjodsäure und ihre Salze angestellt. Für die freie Säure bestätigte er, dafs sie mit Wasser verbunden in rhombischen Prismen, die sehr zerfliefslich sind, krystallisirt; diese Krystalle, $JO_7 + 5 HO$, schmelzen bei 130°, verlieren bei 200 bis 210° alles Wasser und 2 Aeq. Sauerstoff und werden zu Jodsäure. Die Salze der Ueberjodsäure betrachtet Langlois im Allgemeinen als aus der krystallisirten wasserhaltigen Säure ableitbar, indem die 5 Aeq. Wasser ganz oder theilweise durch Basis ersetzt werden. Die Ueberjodsäure wird durch schweflige Säure, Salzsäure und Schwefelwasserstoff augenblicklich zersetzt. Sie fällt Gerbsäurelösung, was die Jodsäure nicht thut; der entstehende Niederschlag löst sich in Kali oder Ammoniak unter dunkelrother Färbung, durch Oxydation der Gerbsäure verursacht, und das reducirte Jod verbindet sich mit dem Alkali. Gallussäure wird durch Ueberjodsäure nicht gefällt, aber die Färbung zeigt sich mit ihr wie mit der Gerbsäure. Die Ueberjodsäure ist nur wenig löslich in starkem Weingeist, noch weniger in Aether; in den Lösungen wird sie zuletzt zu Jodsäure. Ueberjodsäure.

Hinsichtlich der Darstellung der Ueberjodsäure fand Langlois Folgendes. Nach der Methode von Magnus

(1) J. pr. Chem. LVI, 359. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 257; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 153; J. pr. Chem. LVI, 36; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 337.

Ueberjodsäure. und Ammermüller (1), durch Zersetzung des überjods. Silberoxyds, welches auf 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Silberoxyd enthält, mittelst kalten Wassers und Eindampfen des Filtrats, läfst sich vollkommen reine krystallisirte Jodsäure erhalten, wenn man das Filtrat zuletzt im leeren Raume über Schwefelsäure concentrirt; nach dem Verfahren von Bengiesser (2), überjods. Bleioxyd mittelst verdünnter Schwefelsäure zu zersetzen, erhielt Langlois, selbst bei Vermeidung von Temperaturen über 100°, die Ueberjodsäure stets mit etwas Jodsäure gemengt.

Zur Darstellung von *überjods. Natron* $JO_7, 2NaO, 3HO$ empfiehlt Langlois, gleiche Gewichte Aetznatron und jods. Natron anzuwenden, zur Bereitung einer möglichst concentrirten Lösung erst das erstere zu lösen und dann das letztere zuzusetzen, die filtrirte Lösung mit beinahe siedendem Wasser zu umgeben und Chlorgas hineinzuleiten, wo sich überjods. Natron reichlich abscheidet. Hinsichtlich der Eigenschaften und Zersetzungen dieses Salzes fand er im Wesentlichen das schon von Magnus und Ammermüller Angegebene. Den Rückstand, welcher bei der Zersetzung des Salzes durch Rothglühhitze ($JO_7, 2NaO, 3HO = J, 2Na, 3O + 6O + 3HO$) bleibt, glaubt er als ein Gemenge von jodigs. Salz und Jodmetall ($JO_3, 3NaO + NaJ$) betrachten zu können. Dieser Rückstand absorbirt an der Luft Wasser und Kohlensäure und überzieht sich mit freiem Jod; in Berührung mit Wasser färbt er sich gelb und unter Mitwirkung der Kohlensäure der Atmosphäre wird Jod frei; auch durch Säuren und Chlor wird er sogleich zersetzt. — In dem aus dem vorhergehenden Salze durch Sättigen mit Ueberjodsäure gebildeten, aus der bei 50 bis 60° concentrirten Lösung in sauer reagirenden rhombischen Krystallen anschiefsenden Salz fand Langlois Wasser, der Formel $JO_7, NaO, 4HO$ entsprechend, selbst

(1) Pogg. Ann. XXVIII, 514; Berzelius' Jahresber. XIV, 113. — (2) Ann. Ch. Pharm. XVII, 254; Berzelius' Jahresber. XVII, 94.

wenn die Krystalle mehrere Tage im leeren Raume über Schwefelsäure gestanden hatten; das Wasser entweicht bei 140°, bei höherer Temperatur bleibt nur neutrales Jodkalium. — *Ueberjods. Kali* JO_7, KO, dargestellt durch Einleiten von Chlorgas in eine Lösung von jods. Kali und Aetzkali, erhielt Langlois in wasserfreien prismatischen, in Wasser wenig löslichen, sauer reagirenden Krystallen. — *Ueberjods. Lithion*, dargestellt durch Behandeln von kohlens. Lithion mit Ueberjodsäure und Eindampfen der Lösung bei gelinder Wärme, ist eine krystallinische, in Wasser vollständig lösliche Masse, die im leeren Raume getrocknet und dann zum Rothglühen erhitzt nach einander Wasser, Sauerstoff und Jod entwickelt, ohne dafs indefs vollständige Zersetzung einträte; Langlois glaubt, dafs sich hierbei fünffach-basisches überjods. Salz bilde, welches erst beim Hellrothglühen zersetzt werde. — *Ueberjods. Ammoniak* scheidet sich bei Mischung der Lösungen von Ueberjodsäure und Ammoniak aus; es ist in vielem Wasser löslich, und die Lösung giebt vorsichtig eingedampft Krystalle, anscheinend rhombische Prismen, welche sauer reagiren, die Zusammensetzung JO_7, NH_4O, 4 HO haben und in einer Röhre erhitzt sich unter Explosion zersetzen. — Rammelsberg (1) hatte früher die Salze JO_7, 5 BaO und 2 JO_7, 5 BaO, 5 HO dargestellt; Langlois erhielt ein drittes *überjods. Barytsalz*, JO_7, 2 BaO, 3 HO, durch Behandeln einer Lösung von JO_7, 2 NaO, 3 HO in Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren, mit Barytwasser, wo es sich als weifser Niederschlag ausschied; beim Rothglühen zersetzt sich dieses Salz, entsprechend der Gleichung 5 (JO_7, 2 BaO, 3 HO) = 2 (JO_7, 5 BaO) + 3 J + 21 O + 15 HO. — In derselben Weise und mit denselben Eigenschaften wurde *überjods. Strontian* JO_7, 2 SrO, 3 HO erhalten. — Bei Zersetzung einer Lösung von JO_7, NaO, 4 HO mittelst salpeters. Kalks entsteht ein weifser, unter dem Mikroscop

Ueberjodsäure.

(1) Pogg. Ann. XLIV, 545; Berzelius' Jahresber. XIX, 235.

Ueberjodsäure.

krystallinisch erscheinender Niederschlag von überjods. Kalk, bei 100° getrocknet JO_7, 2 CaO, 3 HO, der beim Erhitzen Wasser, Sauerstoff und Jod entwickelt und JO_7, 5 CaO hinterläfst. — Lösungen von JO_7, NaO, 4 HO und einem Magnesiasalz geben beim Mischen keinen Niederschlag. Bei Einwirkung von Ueberjodsäure auf kohlens. Magnesia wird diese zu unlöslicher *überjods. Magnesia*, die sich aber in überschüssiger Säure wieder löst; das Salz besteht aus kleinen, unter dem Mikroscop deutlich erkennbaren prismatischen Krystallen, die bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet JO_7, 2 MgO, 3 HO + 9 HO sind, bei 100° 9 HO verlieren, beim Hellrothglühen reine Magnesia zurücklassen. — Wasserhaltiges kohlens. Zinkoxyd wird durch Ueberjodsäure zu einem körnigen Pulver von *überjods. Zinkoxyd* JO_7, 4 ZnO, HO. Es löst sich bei Mitwirkung überschüssiger Säure leicht in Wasser, und die bei gelinder Wärme eingedampfte Lösung giebt blätterige Krystalle von der Zusammensetzung 2 JO_7, 3 ZnO, 7 HO. — In Berührung mit den Oxydulen von Mangan oder Eisen wird die Ueberjodsäure zu Jodsäure, und jods. Oxyd scheidet sich ab. — Bei Mischung der Lösungen von 1 (JO_7, 2 NaO, 3 HO) und 3 (PbO, NO_5) schlägt sich *überjods. Bleioxyd* in mikroscopischen Krystallen nieder, die noch bei 120 bis 130° Nichts an Gewicht verlieren, die Zusammensetzung JO_7, 3 PbO, 2 HO haben, bei starkem Erhitzen Wasser, Sauerstoff und Jod verlieren und eine Verbindung PbJ, 5 PbO hinterlassen (2 [JO_7, 3 PbO, 2 HO] = PbJ, 5 PbO + 15 O + J + 4 HO). — *Ueberjods. Kupferoxyd* JO_7, 4 CuO, HO wird erhalten durch Mischen der Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und JO_7, NaO, 4 HO, wobei indefs ziemlich viel davon gelöst bleibt, oder durch Einwirkung schwach überschüssiger Ueberjodsäure auf wasserhaltiges kohlens. Kupferoxyd. — Die Untersuchungen über *überjods. Silberoxyd* fügten dem von Magnus und Ammermüller über JO_7, AgO und JO_7, 2 AgO, 3 HO Angegebenen Nichts hinzu.

Wird frisch gefälltes *Chinin* bei gewöhnlicher Temperatur (bei höherer wird die Base oxydirt und die Säure zu Jodsäure) mit einer Lösung von Ueberjodsäure zusammengebracht, so wird auch bei Anwendung eines Ueberschusses von Chinin die Säure nicht vollständig gesättigt; bei Concentrirung der Lösung im leeren Raume über Schwefelsäure scheidet sich eine ölige, wie Terpentin klebende Substanz aus, die nach Verdunstung alles Wassers zu kleinen, leicht in Wasser löslichen Krystallen wird; diese letztern zersetzen sich auf Platinblech erhitzt unter Explosion; sie enthalten noch unveränderte Ueberjodsäure, zersetzen sich aber nach einiger Zeit, indem sie sich bräunlich färben und die Säure Sauerstoff verliert. Werden alkoholische Lösungen von Ueberjodsäure und Chinin mit einander gesättigt, und die Flüssigkeit bei 30 bis 40° concentrirt, so bilden sich kleine rundliche Massen, von deren Mittelpunkt viele nadelförmige Krystalle ausgehen; diese sind schwerlöslich in reinem, leichtlöslich in mit einigen Tropfen Salpetersäure versetztem Wasser, und enthalten Ueberjodsäure ohne Beimischung von Jodsäure; bei 40° getrocknet ist dieses Salz nach Langlois $C_{38}H_{24}N_2O_4$, HO, $JO_7 + 22$ HO, bei 100° getrocknet enthält es 4 HO weniger. — *Cinchonin* sättigt die Ueberjodsäure nur sehr schwierig, und die Lösung röthet stets Lackmus; beim Concentriren der Lösung über Schwefelsäure im leeren Raume zeigen sich dieselben Erscheinungen, die eben hinsichtlich des Chinins angegeben wurden, aber die entstehenden Krystalle des Cinchoninsalzes zersetzen sich viel eher, unter Umwandlung der Säure zu Jodsäure. Aus einer bei gelinder Wärme abgedampften neutralen Mischung der alkoholischen Lösungen von Ueberjodsäure und Cinchonin setzen sich kurze prismatische Krystalle ab, die sich an der Luft bald gelblich färben, indem die Säure gröfstentheils zu Jodsäure oder noch weiter reducirt wird. — *Morphin* wirkt auf die Ueberjodsäure wie auf die Jodsäure; Jod wird frei und ein Theil desselben wirkt auch auf die Basis.

Ueberjodsäure.

Ueberjodsäure. — *Strychnin* bildet für sich oder in Alkohol gelöst mit Ueberjodsäure eine Flüssigkeit, welche im leeren Raume concentrirt grofse Krystalle (sechsseitige Prismen, durch vierflächige Pyramiden begrenzt) giebt, die sich auf Platinblech erhitzt ohne Explosion, mit Hinterlassung von wenig schwarzem Rückstand zersetzen, Ueberjodsäure ohne Beimischung von Jodsäure enthalten, und deren Lösung sich nicht röthet, wie es bei dem jods. Strychnin der Fall ist. — In Alkohol gelöstes *Brucin* verbindet sich leichter mit Ueberjodsäure, als festes; die bei 30 bis 40° eingedampfte Lösung giebt farblose Nadeln, die beim Erhitzen sich unter schwachem Geräusch zersetzen (1). — *Veratrin* bildet unter Mitwirkung von Alkohol mit Ueberjodsäure eine Verbindung, deren alkoholische Lösung beim Verdunsten eine butterartige, bald hart und harzartig werdende Masse hinterläfst, die unter dem Mikroscop eine Menge kleiner Krystalle zeigt.

Chlor. Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelsäure. Der von H. Rose (2) beschriebenen Verbindung $SCl_3 + 5\ SO_3$ und der von Regnault (3) beschriebenen $SCl_3 + 2\ SO_3$ hat Rose (4) eine dritte Verbindung des Schwefelchlorids SCl_3 mit wasserfreier Schwefelsäure zugefügt. Er hatte Chlorschwefel, mit Chlorgas möglichst gesättigt, einen grofsen Ueberschufs von wasserfreier Schwefelsäure absorbiren lassen, so dafs ein Theil derselben sich aus der Lösung krystallinisch ausschied, und alsdann das Gefäfs luftdicht verschlossen; nach längerer Zeit war auch der flüssige Theil zu weifsen seideglänzenden Krystallen geworden, die sich während mehrerer Jahre selbst bei heifsem Wetter unverändert erhielten, und nach 17 Jahren fand

(1) Ueber überjods. Strychnin und Brucin vgl. Bödeker d. j. im Jahresber. f. 1849, 381 f. — (2) Pogg. Ann. XLIV, 291; Berzelius' Jahresber. XIX, 201. — (3) Ann. ch. phys. [2] LX, 170; LXXI, 445; Berzelius' Jahresber. XIX, 198; XX, 64. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 510; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 167; J. pr. Chem. LVI, 306; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 235; Pharm. Centr. 1852, 404; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 57; Instit. 1852, 256.

Verbindung von Schwefelchlorid mit Schwefelsäure.

sich am Boden des Gefäſses nur wenig Flüssigkeit, während dasselbe im übrigen Theil mit strahlenförmigen, mesotypähnlichen Krystallen angefüllt war, die wie wasserfreie Schwefelsäure rauchten und auf Wasser explodirten, wobei sich Schwefelsäure und Salzsäure bildeten. Die Zusammensetzung der Krystalle entsprach der Formel $SCl_3 + 30 SO_3$. Rose spricht sich dagegen aus, solche Verbindungen als Schwefelsäure zu betrachten, deren Sauerstoff theilweise durch Chlor vertreten sei, weil dann die neue Verbindung die unwahrscheinliche Formel $SO_{2\frac{28}{31}}Cl_{\frac{3}{31}}$ bekommen müſste.

Fluor; Vorkommen.

G. Wilson (1) giebt an, deutliche Spuren von Fluor in Schachtelhalm (*Equisetum limosum*), gemeinem Bambus, Holzkohle, Steinkohle und Heu gefunden zu haben, schwächere in *Equisetum variegatum*, *hyemale* und *palustre*, *Dactylis caespitosa*, *Elymus arenarius* und Rohrzucker, und auch für die Pflanzen, wo seine Untersuchung auf Fluor negative Resultate ergab, glaubt er, daſs das Gegentheil bei Untersuchung gröſserer Mengen von Asche sich ergeben möge. Er stellt als allgemeine Schluſsfolgerungen auf, daſs Fluor in einer groſsen Menge von Pflanzen vorkomme, und namentlich in den kieselerdereichen Stengeln der Gramineen und Equisetaceen; daſs die Menge des darin enthaltenen Fluors sehr klein ist und auch veränderlich zu sein scheint. Lösliche Verbindungen des Fluors, meint er, werden durch den aufsteigenden Saft in der Pflanze vertheilt, und durch die hier vorhandene Kieselerde in unlösliche Fluorsiliciummetalle verwandelt. — Spuren von Fluor sind nach Wilson auch in den Trappfelsen bei Edinburgh und in der Nähe des Clyde, und in den Graniten von Aberdeenshire enthalten, und aus dem durch Verwitterung solcher Felsarten entstehenden Boden können die Pflanzen Fluor aufnehmen.

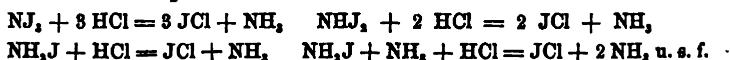
(1) Edinb. Phil. J. LIII, 356; Chem. Gaz. 1852, 309; J. pr. Chem. LVII, 246.

Stickstoff. Salpetersäure.

Ueber die Darstellung reiner Salpetersäure haben Ohlert (1) und Wackenroder (2) Mittheilungen gemacht.

S. g. Jodstickstoff.

Bunsen (3) hat den s. g. Jodstickstoff untersucht. Er hebt hervor, dafs bei der Bildung desselben die Elemente des Wassers keine Rolle spielen können, da eine concentrirte Lösung von Jod in absolutem Alkohol bei der Sättigung mit wasserfreiem Ammoniak s. g. Jodstickstoff giebt, ohne dafs dabei das Lösungsmittel an der Zersetzung Theil nimmt; und dafs der s. g. Jodstickstoff, bei dessen Bildung aus Jod und Ammoniak als einziges Nebenproduct Jodwasserstoff entsteht, ein Substitutionsproduct des Ammoniaks von der Zusammensetzung NJ_3 oder NHJ_2 oder NH_2J sein mufs, mit welchem höchstens noch Ammoniak oder Jodwasserstoff verbunden sein könnte. Dafs letzteres nicht der Fall ist, zeigt sich dadurch, dafs der s. g. Jodstickstoff sich in Salzsäure ohne Gasentwickelung zu einer Flüssigkeit löst, die nur Einfach-Chlorjod und Ammoniak, aber keinen Jodwasserstoff enthält. Zur Bestimmung der Zusammensetzung des s. g. Jodstickstoffs genügt es somit, zu ermitteln, wie viel Einfach-Chlorjod und wie viel Ammoniak er mit Salzsäure giebt, und zu sehen, welchem Schema die Resultate entsprechen :



$NJ_3 + 3\,HCl = 3\,JCl + NH_3$ $\quad NHJ_2 + 2\,HCl = 2\,JCl + NH_3$

$NH_2J + HCl = JCl + NH_3$ $\quad NH_2J + NH_3 + HCl = JCl + 2\,NH_3$ u. s. f.

Die durch Vermischen kalter, mehr oder weniger gesättigter wasserfreier alkoholischer Lösungen von Jod und Ammoniak dargestellten Präparate, die sich ohne Zersetzung mit absolutem Alkohol auswaschen liefsen, gaben beim Lösen in verdünnter Salzsäure Quantitäten Ammoniak, Jod und Chlor im Aequivalentgewichtsverhältnifs 2 : 3 : 3, wonach ihre Zusammensetzung $NJ_3 + NH_3$ ist. Das aus einer mit Wasser verdünnten Lösung von Jod in Salpeter-

(1) Arch. Pharm. [2] LXXI, 264. — (2) Daselbst, 279. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 1; im Ausz. J. pr. Ch. LVIII, 248; Chem. Soc. Qu. J. VI, 90; J. pharm. [3] XXIII, 393.

salzsäure mittelst Ammoniak gefällte, mit kaltem Wasser möglichst schnell ausgewaschene Präparat gab mit Salzsäure Ammoniak und Einfach-Chlorjod im Aequivalentgewichtsverhältnifs 5 : 12, und war hiernach $4 NJ_3 + NH_3$. Bei noch so langem Auswaschen mit Wasser, bis selbst der gröfsere Theil der Verbindung unter Ausscheidung von Jod und Stickstoff zersetzt ist, giebt das noch Unzersetzte stets auf 3 Aeq. Einfach-Chlorjod mehr als 1 Aeq. Ammoniak, zum Beweis, dafs Ammoniak wesentlich zur Constitution des s. g. Jodstickstoffs gehört. Bunsen ist der Ansicht, dafs zwei eigenthümliche Verbindungen $NJ_3 + NH_3$ und $4 NJ_3 + NH_3$ bestehen, deren directe Bildung aus Jod und Ammoniak nach den Gleichungen s. g. Jodstickstoff.


$$2 NH_3 + 6 J = (NJ_3 + NH_3) + 3 HJ \qquad 4 (NJ_3 + NH_3) + 3 HO = (4 NJ_3 + NH_3) + 3 NH_4O$$

vor sich gehe. — Die Bildung von s. g. Jodstickstoff aus der Lösung des Jods in Salpetersalzsäure und Ammoniak würde mit dieser Ansicht in Widerspruch stehen, wenn in ersterer Lösung nicht Chlorjod JCl, sondern, wie dies angenommen wurde, Chlorjod JCl_3 enthalten wäre, weil sich aus dem letzteren und Ammoniak nicht NJ_3 bilden kann. Unter Bunsen's Leitung von Cohn angestellte Versuche haben aber ergeben, dafs selbst bei der Einwirkung von Jod auf die concentrirteste Salpetersalzsäure, beim Kochen und bei Ueberschufs der Säure, stets nur Einfach-Chlorjod, JCl, gebildet wird. Die Bildung des s. g. Jodstickstoffs aus Chlorjod erklärt sich somit einfach : $2 NH_3 + 3 JCl = (NJ_3 + NH_3) + 3 HCl$. Bei der Explosion bilden sich zunächst Stickstoff und Jodwasserstoff ($NJ_3 + NH_3 = 2 N + 3 JH$), welcher letztere bei der die Zersetzung begleitenden hohen Temperatur gröfstentheils zu Jod und Wasserstoff zerfallen mufs, während ein anderer Theil desselben sich mit dem Ammoniak der Verbindung zu Jodammonium vereinigen und dadurch eine diesem Ammoniak äquivalente Menge Jod und Stickstoff in Freiheit setzen mufs.

Atmosphärische Luft.

Regnault (1) hat die Resultate der Analysen von Proben atmosphärischer Luft von verschiedenen Theilen der Erde mitgetheilt. Diese Arbeit ist die theilweise Ausführung eines von Regnault 1847 entworfenen Plans, an möglichst vielen Orten am 1. und 15. jeden Monats Mittags durch an beiden Enden fein ausgezogene Glasröhren Luft mittelst eines Blasbalgs durchtreiben und die Röhren dann zuschmelzen zu lassen, und die so gesammelten Luftproben später gleichmäfsig zu untersuchen. Regnault hat die bis jetzt erhaltenen Resultate in Gruppen zusammengestellt; der Einflufs der Beobachtungsfehler bei den Analysen kann nach seiner Meinung 0,02 pC. nicht wohl übersteigen. Die folgende Zusammenstellung giebt die Anzahl und den Ursprung der Luftproben der verschiedenen Gruppen, und die Grenzen des darin gefundenen Sauerstoffgehalts.

Ueber 100	Proben	von Paris und der Umgebung (1848) gaben	20,913	bis	20,999
9	Proben	von Lyon, Montpellier, Saint-Martin-aux-Arbres .	20,918	„	20,966
30	„	von Berlin (1848 u. 1849)	20,908	„	20,998
10	„	von Madrid (1848)	20,916	„	20,982
23	„	von Genf, Mont-Salève, Mont-Buet	20,909	„	20,993
15	„	Rhede v. Toulon, mittelländ. Meer, Hafen v. Algier	20,912	„	20,982
5	„	Fahrt von Liverpool nach Veracruz . . .	20,918	„	20,965
1	„	von Guallalamba (in Ecuador, Südamerika) . .	20,960		
2	„	vom Pichincha (höher als der Montblanc) . .	20,949	„	20,988

Der mittlere Sauerstoffgehalt der Luft von Paris und der Umgegend war 20,96 pC. Eine Probe Luft von der Rhede von Toulon (27. Mai 1851) gab 20,85 und 20,87 pC.; eine Probe Luft aus dem Hafen von Algier (5. Juni 1851) 20,42 und 20,395 pC.; die Ursache dieser Abweichungen erhellte nicht. Von 11 Proben Luft, auf den südlich von Asien gelegenen Meeren genommen, ergaben 2 einen anderen Sauerstoffgehalt als den normalen : Luft vom Meerbu-

(1) Compt. rend. XXXIV, 863; Instit. 1852, 181; Arch. ph. nat. XX, 235; XXII, 117; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 207; mit den Einzelresultaten der Analysen Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 385; Pharm. Centr. 1853, 49. 71.

sen von Bengalen (1. Februar 1849) 20,46 und 20,45; Luft vom Ganges (8. März 1849; Lufttemperatur 35°, nebeliges Wetter, viele faulende Substanzen im Wasser, ausbrechende Cholera) 20,390 und 20,387 pC. Unter 29 Luftproben, von Rofs 1848 und 1849 auf den Polarmeeren gesammelt, gaben 19, welche luftdicht verschlossen geblieben waren, einen mit dem normalen übereinstimmenden Sauerstoffgehalt. — Regnault ist der Ansicht, die atmosphärische Luft zeige im Allgemeinen merkliche, wenn auch sehr unbedeutende Schwankungen in dem Sauerstoffgehalt; im Allgemeinen schwanke dieser nur zwischen 20,9 und 21,0 pC., aber in gewissen Fällen, die in heifsen Ländern häufiger einzutreten scheinen, könne er bis auf 20,3 herabsinken. Atmosphärische Luft.

A. Schlagintweit (1) hat Untersuchungen angestellt über die Menge der Kohlensäure in den höheren Schichten der Atmosphäre. Die meisten Versuche wurden in den Umgebungen vom Monte Rosa, in einer Meereshöhe von 3162 bis 4224 Meter, angestellt; 8800 bis 31300 Cubikcentimeter Luft wurden mittelst eines Aspirators gehörig getrocknet durch 3 mit Kalihydrat gefüllte Röhren geleitet, und aus der sofort bestimmten Gewichtszunahme der letzteren der Gehalt der Luft an Kohlensäure berechnet. Es bestätigte sich die Zunahme des Gehalts an Kohlensäure in den höheren Luftschichten. 10000 Volume Luft in den angegebenen Höhen enthielten auf freien Erhebungen im Mittel 7,9, im Maximum selbst 9 bis 9,5 Volume Kohlensäure, am meisten im Allgemeinen bei schönem heiterem Wetter; der Kohlensäuregehalt wurde geringer und sank im Minimum auf 5,9 Volume, wenn der Beobachtungsort von dichten, aus der Tiefe herbeigeführten Wolkenmassen umgeben war. In Berlin (32,5 Meter Meereshöhe) hatte Schlag-

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 293; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 4; J. pr. Chem. LVIII, 440. Frühere Untersuchungen Schlaginweit's vgl. Jahresber. f. 1849, 257.

Atmosphärische Luft. intweit in drei Versuchen in 10000 Volumen Luft 3,9 bis 4,5 Volume Kohlensäure gefunden.

Ueber den Jodgehalt der Luft vgl. S. 342 ff.

J. Pierre (1) giebt an, nach viermonatlicher Beobachtung (zu Caën, im Winter) für 1 Cubikmeter Luft 4,5 Milligramm Ammoniak gefunden zu haben, d. i. etwa $3\frac{1}{2}$ Milliontheile vom Gewicht der Luft; er operirte mit 2720 Liter Luft. — Ville (2) berichtet, durch 16 Versuche, wobei er mit 20000 bis 55000 Liter Luft operirt habe, 1849 und 1850 für 1 Million Kilogramm Luft 17,76 bis 31,71 Gramm Ammoniak, im Mittel 23,73 Gramm gefunden zu haben; für 1850 (1851?) 16,52 bis 27,26, im Mittel 21,10 Gramm. Die früheren Bestimmungsversuche (3) sind nach ihm irrig, weil sie mit zu geringen Quantitäten Luft angestellt wurden.

Ammoniak. Bonet y Bonfill (4) beobachtete, dafs das Ammoniakgas bei dem Durchstreichen durch eine mit Aetzkalk gefüllte Porcellanröhre schon etwas unter dem Rothglühen vollständig zu Stickgas und Wasserstoffgas zersetzt wird, und schlägt vor, das Wasserstoffgas so zu gewinnen, wenn andere Beimengungen, als Stickgas, nachtheilig sein können.

Bekanntlich erhielt H. Rose bei seiner Untersuchung der Verbindungen von Kohlensäure und Ammoniak (5) das zweifach-kohlens. Ammoniak in verschiedenen Verhältnissen mit Wasser verbunden: $NH_4O, 2 CO_2 + HO$ in rhombischen, mit dem entsprechenden Kalisalz isomorphen Krystallen; $NH_4O, 2 CO_2 + 1\frac{1}{2}HO$ in rhombischen, von denen des vorhergehenden verschiedenen Krystallen; endlich noch $NH_4O, 2 CO_2 + 2 HO$. — H. Deville (6) glaubt in einer

(1) Compt. rend. XXXIV, 878; Instit. 1852, 183. — (2) Compt. rend. XXXV, 464. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 258; f. 1850, 290. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 225; Compt. rend. XXXIV, 588; Instit. 1852, 255; J. pr. Chem. LVI, 382; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 236; Pharm. Centr. 1852, 368. — (5) Pogg. Ann. XLVI, 358; Berzelius' Jahresber. XX, 141. — (6) Compt. rend. XXXIV, 880; Instit. 1852, 182; J. pr. Chem. LVII, 117.

bis jetzt nur auszugsweise bekannt gewordenen Untersuchung gefunden zu haben, dafs das krystallisirte zweifach-kohlens. Ammoniak stets die Zusammensetzung NH_4O, $2 CO_2 + HO$ habe; dasselbe könne drei verschiedene Krystallformen annehmen, krystallisire zwar meistens rhombisch, manchmal aber auch schief-rhombisch. Nach dem Erscheinen der ausführlicheren Abhandlung werden wir darauf zurückkommen. — Scanlan (1) hat die Bildung des Salzes NH_4O, $2 CO_2 + HO$ bei der Sublimation von kohlens. Ammoniak beobachtet, wo es den unteren Theil des Sublimats ausmachte, dessen oberer Theil aus dem gewöhnlichen anderthalbfach-kohlens. Ammoniak bestand. Ammoniak.

Nach R. Wagner (2) erhält man beim Erhitzen von etwa 4 Theilen Kalium und 2,5 Natrium unter Steinöl bis zum Sieden des letzteren eine Legirung von der Consistenz und dem Ansehen des Quecksilbers, welche erst bei 8° breiartig, bei niederer Temperatur fest, bei etwas höherer Temperatur sogleich wieder flüssig wird. Kalium.

H. Wurtz (3) empfiehlt, zur Befreiung des kohlens. Kalis von Kieselerde, welche er häufig kohlens. Kali und Aetzkali verunreinigend fand, eine wässerige Lösung des kohlens. Kalis (am Besten in einem Gefäfs von Eisenblech) auf dem Sandbad zur Trockne einzudampfen, und während des Eindampfens von Zeit zu Zeit Stücke von kohlens. Ammoniak zuzufügen, wobei das kiesels. Alkali zu kohlens. werde, und man nach dem Auflösen des Rückstands und Filtriren eine kieselerdefreie Lösung von kohlens. Kali erhalte. Ferner macht er aufmerksam darauf, dafs zur Darstellung von kieselerdefreiem Aetzkali der anzuwendende Aetzkalk frei von Kieselerde sein müsse. Zur Darstellung von reinem Aetzkali schlägt er auch vor, es aus schwefels. Kali wie den Baryt aus schwefels. Baryt

(1) Pharm. J. Trans. XI, 436. — (2) J. pr. Chem. LV, 489; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 246. — (3) Aus New-York Journ. of Pharm., February 1852, in Chem. Gaz. 1852, 203; J. pr. Chem. LVII, 119.

darzustellen, das schwefels. Kali zu reduciren (er wendet Steinkohlengas als Reductionsmittel an), das Schwefelkalium mittelst eines Oxyds zu zersetzen, welches ein unlösliches Schwefelmetall giebt, und etwa noch vorhandenes schwefels. Kali mittelst Barytlösung zu zerlegen.

Warington (1) beobachtete, dafs das Jodkalium manchmal, namentlich aus etwas alkalischen Lösungen, in langen, immer dünner werdenden Nadeln krystallisirt, welche Aggregate von Würfeln sind.

Natrium. Zur Darstellung von reinem, namentlich kieselerdefreiem kohlens. Natron und Aetznatron empfiehlt H. Wurtz (2), käufliches zweifach-kohlens. Natron durch Auswaschen von schwefels. und phosphors. Salz und Chlornatrium zu befreien, und dann bei einer nicht zum Rothglühen steigenden Temperatur 2 bis 3 Stunden zu erhitzen, wo alles oder das meiste kiesels. Salz zu kohlens. werde, dann den Rückstand von einfach-kohlens. Salz zu lösen und, wenn die Lösung doch noch etwas Kieselerde enthalte, damit zu verfahren, wie für die Darstellung von reinem kohlens. Kali (S. 357) angegeben wurde.

Loewel (3) hat die Ansicht, die Salzausscheidung aus übersättigten Lösungen von schwefels. Natron durch die Einwirkung der Luft beruhe darauf, dafs diese der Lösung Wasser entziehe und so die Krystallisation einleite (4), noch durch weitere Versuche bekämpft. Er liefs durch concentrirtere übersättigte Lösungen, in welchen sich selbst etwas Salz $NaO, SO_3 + 7 HO$ abgeschieden hatte, und durch verdünntere mittelst eines Aspirators gewöhnliche atmosphärische Luft streichen. Strich die Luft langsam hindurch, so konnte es mitunter $\frac{1}{4}$ bis 1 Stunde und län-

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 136. — (2) Aus New-York Journ. of Pharm., February 1852, in Chem. Gaz. 1852, 205; J. pr. Chem. LVII, 121; Dingl. pol. J. CXXV, 274. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 155; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXIV, 642. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 334. Hinsichtlich der übersättigten Lösungen von schwefels. Natron vgl. Löwel's frühere Untersuchungen, Jahresber. f. 1850, 294; f. 1851, 333 f.

Natrium.

ger dauern, bis die Lösung zu einer Masse von Krystallen des Salzes NaO, $SO_3 + 10$ HO wurde; strich die Luft sehr stürmisch hindurch, so trat dies fast augenblicklich ein. War die Luft mit Feuchtigkeit gesättigt, dadurch, dafs sie zuerst über angefeuchteten Bimsstein strich, so brachte sie, selbst rasch durch die Lösung strömend, die Bildung von Krystallen NaO, $SO_3 + 10$ HO fast stets erst sehr spät, wenn 38 bis 135 Liter Luft durch die Flüssigkeit geströmt waren, oder nach mehreren Stunden, oder selbst bei 4- bis 8 stündigem Durchleiten gar nicht hervor. Aber Luft, welche mittelst Schwefelsäure oder Aetzkali wasserfrei gemacht worden war, hatte gleichfalls auffallend an dem Vermögen verloren, beim Durchstreichen durch eine übersättigte Lösung von schwefels. Natron die Bildung von NaO, $SO_3 + 10$ HO zu bewirken, und wenn solche Luft hindurchstrich, konnte sie selbst durch Entziehung von Wasser aus der Lösung das Auskrystallisiren von NaO, $SO_3 + 7$ HO verursachen, ohne dafs sogleich die plötzliche Krystallisation von NaO, $SO_3 + 10$ HO eintrat; diese erfolgte erst nach längerer Zeit. Auch die gewöhnliche atmosphärische Luft erlitt eine Verminderung ihres Vermögens, diese Krystallisation einzuleiten, wenn sie, ehe sie die übersättigte Lösung durchstrich, erst durch mehrere leere Flaschen geleitet wurde; die Krystallisation trat dann durchschnittlich später ein, als wenn die Luft unmittelbar in die übersättigte Lösung eintrat. Loewel betrachtet als die Ursache der Verminderung dieses Vermögens hauptsächlich die Reibung, welche die Luft bei der Berührung mit Schwefelsäure, Aetzkali oder Glas erleidet. — Nach einer späteren Mittheilung (1) von Loewel wird der Luft dieses Vermögen auch genommen, wenn sie erst in Einer Röhre mit Wasserdampf gesättigt und dann in einer zweiten wieder vollständig getrocknet wird; oder wenn man sie durch ein enges, langes, mit Baumwolle an-

(1) Compt. rend. XXXV, 219; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 179.

gefülltes Rohr streichen läfst. Durch die Wärme, welche bei dem Trocknen der Luft mittelst Aetzkali entwickelt wird, verliert dieselbe Nichts von jenem Vermögen.

Baryum. Andrews (1) giebt an, in zwei übereinstimmenden Versuchen das Aequivalentgewicht des Baryums = 68,789 gefunden zu haben; das Nähere des Verfahrens ist nicht mitgetheilt.

H. Wurtz (2) hat Mittheilungen gemacht über die Darstellung reiner Baryumverbindungen. Er empfiehlt Gibbs' Vorschlag, den schwefels. Baryt so zu Schwefelbaryum zu reduciren, dafs man bei Rothglühhitze Steinkohlengas darüber streichen läfst. Zur Befreiung des nach der gewöhnlichen Weise dargestellten Chlorbaryums von dem fast stets darin enthaltenen Chlorcalcium empfiehlt er, die Lösung längere Zeit mit etwas kohlens. Baryt zu behandeln, oder (was rascher zum Ziel führe) nach Gibbs' Vorgang zu der Chlorbaryumlösung etwas Barythydratlösung zu setzen und kohlens. Gas einzuleiten, wo aller Kalk in den Niederschlag übergehe. Käufliches Chlorbaryum sei aufser mit Kalk meist auch mit einer Spur Blei verunreinigt.

Boussingault (3) gab an, Lösungen von Chlorbaryum und dem als Urao bezeichneten, natürlich vorkommenden anderthalbfach-kohlens. Natron (4) gäben einen Niederschlag $2\,BaO, 3\,CO_2$. Laurent (5) schlägt für diesen Niederschlag die Formel $2\,BaO, 3\,CO_2 + HO$ vor. H. Rose (6) erhielt bei Mischung der Lösungen von Chlorbaryum und zweifach-kohlens. Kali unter verschiedenen

(1) Chem. Gaz. 1852, 380; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 255; Instit. 1852, 346. — (2) Aus New-York Journ. of Pharm., June 1852, in Chem. Gaz. 1852, 268; Pharm. J. Trans. XII, 77; Dingl. pol. J. CXXV, 275. — (3) Ann. ch. phys. [2] XXIX, 287; Berzelius' Jahresber. VI, 169. — (4) Laurent (Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 348) schlägt für das Urao die Formel $3\,NaO, 4\,CO_2 + 5\,HO$ vor, als den Analysen besser entsprechend. — (5) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 349. — (6) Pogg. Ann. LXXXVI, 293.

Verhältnissen stets nur einen Niederschlag von einfach-kohlens. Baryt, ebenso bei der Zersetzung von Chlorcalcium mit zweifach-kohlens. Kali nur einfach-kohlens. Kalk. Rose ist der Ansicht, daſs Baryt und Kalk mit Kohlensäure nur nach gleichen Aequivalenten eine feste Verbindung bilden, und daſs die an Kohlensäure reicheren Verbindungen dieser Erden nur in aufgelöstem Zustand bestehen können. Baryum.

Für 17°,5 fand Kremers (1) das spec. Gew. des salpeters. Baryts = 3,228 (vgl. S. 15), das des wasserfreien Chlorbaryums (welches mit wenig kohlens. Baryt verunreinigt war) = 3,7, welche letztere Zahl er für etwas höher als das wahre spec. Gewicht des ganz reinen Salzes hält.

Nach W. und Th. J. Herapath (2) finden sich Spuren von Strontian, als schwefels. Salz, in dem Brunnenwasser von Bristol. — Laurent (3) fand für die wasserhaltigen Krystalle von salpeters. Strontian einen der Formel $SrO, NO_5 + 4 HO$ entsprechenden Wassergehalt (bisher nahm man darin 5 HO an). Strontium.

H. Ludwig (4) fand für den Niederschlag, welchen überschüssiges gewöhnliches phosphors. Natron in einer mit Ammoniak versetzten Lösung von Chlorcalcium hervorbringt, nach dem Auswaschen (welches schwierig durch wiederholtes Anrühren mit etwas kaltem Wasser und Auspressen vor sich geht, schneller durch Austrocknen bei gewöhnlicher Temperatur und Behandeln mit kaltem Wasser) im lufttrockenen Zustand die Zusammensetzung $3 CaO, PO_5 + 5\frac{1}{2} HO$; nach zweijährigem Aufbewahren in einem lose verstopften Glase $3 CaO, PO_5 + 3\frac{1}{2} HO$ (von diesen $3\frac{1}{2}$ HO entweichen $2\frac{1}{2}$ unter 100°); der Niederschlag war frei von Chlor, enthielt aber eine Spur Ammoniak. Calcium.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 42. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 193; Chem. Gaz. 1852, 279. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 352. — (4) Arch. Pharm. [2] LXIX, 286; Pharm. Centr. 1852, 345.

Magnesium.

Nach Bunsen's (1) Beobachtung wird geschmolzenes Chlormagnesium so leicht durch den electrischen Strom zersetzt, daſs man mittelst weniger Kohlenzinkelemente in kurzer Zeit daraus mehrere Gramme Magnesium erhalten kann. Zur Darstellung gröſserer Mengen Chlormagnesium nach Liebig's Methode ist es nöthig, die Salmiakmischung besonders sorgfältig zu trocknen, nach dem Erhitzen bis zur beginnenden Sublimation des Salmiaks die Masse nochmals zu pulverisiren und von neuem zu erhitzen, damit vor dem Glühen jede Spur des noch mechanisch zurückgehaltenen Wassers entfernt werde, welches erheblichen Verlust durch Bildung von basischem Chlormagnesium veranlaſst. Um Anziehung von Wasser aus der Luft zu vermeiden, ist es besser, die ganze Salmiakmischung auf einmal in einem bedeckten Gefäſse zu glühen, als sie portionenweise einzutragen. Setzt man eine kleinere, in den unteren Theil eines groſsen hessischen Schmelztiegels passende Platinschale in diesen, füllt letzteren dann mit der Salmiakmischung und unterwirft ihn wohlbedeckt einer starken Glühhitze, so sintert zuerst der Inhalt des Tiegels zusammen, kommt dadurch auſser Berührung mit den Wandungen des Tiegels, und sammelt sich dann in der Platinschale; 6 bis 8 Unzen Chlormagnesium lassen sich so leicht auf einmal darstellen. — Ein Porcellantiegel ist in seinem oberen Theile durch ein verticales (aus einem dünnen Porcellandeckel gefertigtes) Diaphragma in zwei Hälften getheilt, und trägt einen (aus einem Ziegelstein gefeilten) Deckel, durch welchen die beiden aus Kohlenmasse gefeilten (aus derselben, woraus die Cylinder der Zinkkohlenbatterien gefertigt werden) Polenden der galvanischen Batterie in die beiden Hälften des Tiegels sich erstrecken. Der Tiegel wird sammt dem Deckel und den darin befestigten Polenden zum Rothglühen erhitzt, mit geschmolzenem Chlormagnesium gefüllt, und die

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 137; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 53; Pharm. Centr. 1853, 77; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 107.

galvanische Kette geschlossen (Bunsen wendete eine Batterie von 10 Kohlenzinkelementen an). Um die zu jeder Zeit des Versuchs vor sich gehende Reduction verfolgen zu können, ist es zweckmäfsig, die Stärke des Stroms mittelst einer eingeschalteten Tangentenboussole von Zeit zu Zeit zu beobachten. Das in das Chlormagnesium eintauchende negative Polende ist sägenförmig eingeschnitten, damit das an ihm sich ausscheidende Magnesium in den Einschnitten hafte und nicht an die Oberfläche der specifisch schwereren Flüssigkeit aufsteige. — Das so erhaltene Magnesium ist auf dem frischen Bruch bald schwach krystallinisch grofsblätterig, bald feinkörnig oder selbst fadig, im ersteren Falle silberweifs und glänzend, im letzteren mehr bläulichgrau und matt. Es hat etwa die Härte des Kalkspaths, schmilzt schon bei mäfsiger Rothglühhitze, verändert sich an trockener Luft nicht, überzieht sich aber an feuchter Luft bald mit einer Schichte Magnesiahydrat. An der Luft bis zum Glühen erhitzt verbrennt es mit blendendweifsem Licht zu Magnesia; die Lichtintensität des in Sauerstoff verbrennenden Magnesiums übertrifft die einer Kerzenflamme um mehr als das Fünfhundertfache. Das Magnesium zersetzt reines kaltes Wasser nur langsam, säurehaltiges sehr schnell; auf wässerige Salzsäure geworfen entzündet es sich auf Augenblicke; in concentrirter Schwefelsäure löst es sich nur schwierig; durch eine Mischung von Schwefelsäure und rauchender Salpetersäure wird es in der Kälte gar nicht angegriffen. In Chlorgas erhitzt verbrennt es; in Bromdampf gleichfalls, aber schwieriger; in Schwefeldampf und Joddampf sehr lebhaft. Das spec. Gew. wurde = 1,7430 bei + 5° gefunden (1). Das durch Electrolyse abgeschiedene Magnesium läfst sich leicht feilen, bohren, sägen und etwas platt schlagen, ist aber kaum ductiler als Zink bei gewöhnlicher Temperatur; die gröfsere

Magnesium.

(1) Das spec. Gew. von Magnesiumkügelchen, welche aus Chlormagnesium mittelst Kalium dargestellt waren, hatte H. Kopp = 1,69 bis 1,71 bei 17° gefunden (Ann. Ch. Pharm. LIII, 425).

Dehnbarkeit des mittelst Kalium reducirten Magnesiums erklärt Bunsen durch einen Rückhalt von Kalium in demselben, während das electrochemisch dargestellte Magnesium fast stets eine kleine Menge Aluminium und Silicium enthält. — Baryum, Calcium und Strontium liefsen sich nicht in derselben Weise darstellen; Bunsen wird auf die Zersetzung der Chlor- und Jodverbindungen derselben zurückkommen.

Magnesia. Bahr (1) bestimmte das Atomgewicht von Magnesia, welche er aus Olivin aus sibirischem Meteoreisen dargestellt hatte. Die Lösung der Magnesia wurde mit kohlens. Natron zur Trockne eingedampft, der Rückstand ausgewaschen, geglüht, in Essigsäure gelöst, die Lösung mit Oxalsäure versetzt fast bis zur Trockne eingedampft, und das ausgeschiedene Salz lange ausgewaschen und geglüht; es wurde bestimmt, wieviel schwefels. Magnesia aus einer gewogenen Menge der so dargestellten Magnesia durch Auflösen derselben in verdünnter Schwefelsäure, Abdampfen und gelindes Glühen des Rückstandes entsteht, und für das Aequivalentgewicht der Magnesia so in 3 Versuchen 20,39 bis 20,43, im Mittel 20,42 gefunden. — Scheerer (2) wendet gegen diese Atomgewichtsbestimmung ein, dafs die selbst stark geglühte Magnesia noch Kohlensäure, bis gegen 0,2 pC., zurückhalten könne, dafs bei dem Verdampfen der überschüssigen Schwefelsäure etwas schwefels. Magnesia mitgerissen wird, und dafs auch jede Verunreinigung der Magnesia ihr Aequivalentgewicht zu grofs finden lassen mufs, für welches er bei 20 als der annähernd richtigsten Zahl beharrte. — Mac Donnell (3) leitet aus Analysen von krystallisirter und von entwässerter schwefels. Magnesia das Atomgewicht der Magnesia = 19,95, oder geradezu = 20 ab.

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förh. 1851, 308 in J. pr. Chem. LVI, 310. — (2) J. pr. Chem. LVI, 489. — (3) Proceedings of the Royal Irish Academy, V, Part 2, 303.

Versuche über die Nachbildung gebrannter Magnesia, die mit besonders schönem Aussehen in England dargestellt war (Henry's Magnesia), hat Mohr (1) angestellt.

Magnesiasalze.

Scheerer (2) hat Betrachtungen über die von H. Rose (3) untersuchten Verbindungen von Kohlensäure und Wasser mit Magnesia mitgetheilt. Er nimmt als Ausgangspunkt für seine Betrachtungen die Verbindungsverhältnisse MgO, CO_2; 2 MgO, CO_2; 4 MgO, 3 CO_2, hält für die letztern, seiner Theorie des polymeren Isomorphismus gemäfs, eine Vertretung von 1 MgO durch 3 HO für zulässig, und erläutert, wie durch Verbindung der so entstehenden wasserhaltigen Substanzen und jener wasserfreien Salze in verschiedenen Verhältnissen sämmtliche von Rose u. a. gefundenen Verbindungsverhältnisse für wasserhaltige kohlens. Magnesia sich construiren lassen. — Ueber die Art, wie Magnesia alba zu Bilin im Grofsen bereitet wird, hat Oswald (4) Mittheilung gemacht.

J. W. Griffith (5) fand, dafs das aus Harn auf Zusatz von überschüssigem Ammoniak in mikroscopischen, meist sechsstrahligen Sternen sich ausscheidende und das in dem Absatz aus faulendem, manchmal auch aus sauer reagirendem Harn in mikroscopischen, meist dreiseitigen Prismen sich findende phosphors. Magnesia-Ammoniak (welche beiden Formen manchmal als verschiedenen Salzen zugehörend betrachtet wurden) dieselbe Zusammensetzung 2 MgO, NH_4O, PO_5 + 12 HO hat.

Thalium.

D. Owen (6) giebt an, in einem als *Thalit* bezeichneten Mineral, von der Nordküste des Lake Superior in Nordamerika, eine neue Erde gefunden zu haben; dieses Mineral sei wesentlich ein wasserhaltiges Silicat von Magnesia und dieser neuen Erde, für welche Owen den Namen *Thalia* vor-

(1) N. Repert. Pharm. I, 58. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 287. — (3) Jahresber. f. 1851, 303 ff. — (4) Arch. Pharm. [2] LXX, 242; Pharm. Centr. 1852, 622. — (5) Phil. Mag. [4] III, 373. — (6) Sill. Am. J. [2] XIII, 420; Chem. Gaz. 1852, 341; J. pr. Chem. LVI, 377; Pharm. Centr. 1853, 10.

Thallium. schlägt, und welche in dem Mineral zu 10 bis 12 pC. enthalten sei. Diese Erde habe er in der Art von Eisen befreit, daſs er mehrmals die Lösung zur Trockne verdampft und auf den noch heiſsen Rückstand einen Wasserstrahl habe flieſsen lassen, wo sich alles Eisen unlöslich als Oxyd ausgeschieden habe; die Magnesia habe er entfernt entweder durch Lösen der Erde in Salzsäure, Zusatz von Chlorammonium und Neutralisiren mit Ammoniak, oder durch Digeriren der Erde mit Wasser, dem einige Tropfen Salpetersäure zugesetzt waren. Die reine Erde löse sich leicht in Salzsäure (unter Chlorentwicklung) und Salpetersäure; die concentrirte salzs. Lösung sei schön erbsengrün, das daraus krystallisirte Salz blaſs-grün oder hell-chromgelb, je nach der Abdampftemperatur. Die salzs. Lösung gebe mit Ammoniak einen weiſsen, voluminösen, in Chlorammonium nur wenig löslichen Niederschlag; mit oxals. Ammoniak in neutralen Lösungen (nicht mit freier Oxalsäure) weiſsen Niederschlag; mit zweifach-kohlens. Kali weiſsen Niederschlag; mit phosphors. Natron und Ammoniak einen eigenthümlichen, aus Bläschen gebildeten Niederschlag, der sich nur in viel Salzsäure löse und beim Kochen sich nicht wieder ausscheide; mit Schwefelammonium weiſsen Niederschlag; mit bernsteins. Ammoniak selbst in etwas sauren Lösungen einen weiſsen, mit benzoës. Ammoniak ebenso einen gelblichen Niederschlag; in die Lösung gelegte Krystalle von schwefels. Kali verursachen erst nach langer Zeit eine schwache Fällung. Die noch mit etwas Magnesia verunreinigte Erde sei blaſs-fleischfarben; die von Magnesia befreite gleiche dem Pulver von getrocknetem Albumin; sie sei unlöslich in Aetzkali. Die Salze, mit Ausnahme des farblosen salpeters. Salzes, seien grün oder gelb gefärbt; sie scheinen zerflieſslich zu sein.

Aluminium. Wittstein (1) fand bei einigen Versuchen, daſs bei dem Fällen des Alauns mit kohlens. Kali in der Kälte die

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 40.

gefällte Alaunerde nach dem Auswaschen $^1/_{14}$, bei Fällen in der Siedehitze hingegen $^1/_6$ ihres Gewichts an kohlens. Kali enthielt.

Thorium. Im vorhergehenden Jahresberichte, S. 340, wurde die Ankündigung eines neuen Metalls besprochen, welches Bergemann in einem als Orangit bezeichneten Mineral gefunden zu haben glaubte und Donarium nannte. Neuere Untersuchungen von Damour, Berlin und Bergemann selbst lassen über die Identität dieses s. g. Donariums mit dem Thorium keinen Zweifel.

Damour (1), welcher den Orangit gleichfalls untersuchte, bemerkte, dafs die von Bergemann für das daraus dargestellte Donaroxyd angegebenen Eigenschaften fast alle mit den von Berzelius für die Thorerde gefundenen übereinstimmen, mit Ausnahme des specifischen Gewichts (Bergemann fand 5,576 für das s. g. Donariumoxyd, Berzelius 9,402 für die Thorerde) und der Farbe, die nach Bergemann bei dem geglühten Donaroxyd roth ist. Damour fand das specifische Gewicht der aus dem Orangit dargestellten Erde = 9,366, und ist der Ansicht, die rothe Farbe der von Bergemann dargestellten Erde rühre von einem Gehalte an Bleioxyd und Uranoxyd her; er erklärt das s. g. Donaroxyd und die Thorerde für identisch, wie er denn auch den Orangit als nicht wesentlich vom Thorit verschieden betrachtet (vgl. den Bericht über Mineralogie). — Auch Berlin (2) hält nach seiner Untersuchung des Orangits denselben für eine reinere Art Thorit, und die in ersterem enthaltene Erde für Thorerde. Er fand, dafs die durch Glühen des oxals. Salzes dargestellte, sehr fein zertheilte Thorerde sich in concentrirter Salzsäure allmälig löst, während die durch Glühen des Hydrats erhaltene in Säuren

(1) Compt. rend. XXXIV, 685; Instit. 1852, 137; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 241; J. pharm. [3] XXII, 73; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 237; ausführlich Ann. min. [5] I, 587. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 555; J. pr. Chem. LVI, 308; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 238.

Thorium. unlöslich ist. — Bergemann (1) erkannte gleichfalls die Identität des s. g. Donaroxyds mit der Thorerde, sucht aber die Ursache, wefshalb er jenes für etwas anderes gehalten habe, darin, dafs die früher für reine Thorerde gehaltene Erde noch kalihaltig sei und dann andere Eigenschaften zeige, als die reine, das s. g. Donaroxyd. Zur Darstellung der Thorerde aus Thorit versetzte er, nach Trennung der Kieselerde und Beseitigung der durch Schwefelwasserstoff fällbaren Metalloxyde, die salzs. Lösung mit Ammoniak, wodurch Thorerde, Eisen, Uran u. a. gefällt wurden, der Kalk dagegen gelöst blieb, löste den ausgewaschenen Niederschlag wieder in Salzsäure, und versetzte die neutralisirte und concentrirte Lösung mit einer siedend gesättigten Lösung von schwefels. Kali, wo sich schwefels. Thorerde-Kali niederschlug. Das mit einer concentrirten Lösung von schwefels. Kali ausgewaschene Doppelsalz wurde in heifsem, mit einigen Tropfen Salzsäure versetztem Wasser gelöst, und die Thorerde theils mittelst Kali, theils mittelst Ammoniak ausgefällt. Die mittelst Kali ausgefällte Thorerde war getrocknet gelblich und zeigte die von Berzelius angegebenen Eigenschaften, namentlich die, dafs sie sich mittelst Kalium nicht reduciren liefs; doch konnte ein Gehalt an Kali darin nachgewiesen werden. Die mittelst Ammoniak aus der Lösung des Doppelsalzes, oder auch aus der schwefels. Lösung der gelblichen Thorerde, gefällte Thorerde war hingegen entwässert roth und zeigte die von Bergemann für das s. g. Donaroxyd angegebenen Eigenschaften, liefs sich namentlich mittelst Kalium leicht reduciren; das spec. Gew. der auf letztere Art dargestellten Thorerde fand Bergemann = 8,975. — Berlin (2) fand indefs noch Folgendes, mit diesen Angaben Bergemann's nicht Uebereinstimmende. Das durch schwefels. Kali aus der Lösung des Orangits ausgefällte Doppelsalz wurde

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 558; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 289. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 608.

in Wasser gelöst und mittelst Ammoniak gefällt, der ausgewaschene Niederschlag in Schwefelsäure gelöst und die verdünnte Lösung lange gekocht, und ein Theil der sich ausscheidenden weifsen schwefels. Thorerde geglüht; es blieb schneeweifse Thorerde zurück. Eine wässerige Lösung des schwefels. Salzes wurde theilweise mittelst Kali, theilweise mittelst Ammoniak gefällt und die gut ausgewaschenen Niederschläge geglüht; beide waren nachher schwach bräunlich-gelb, doch der mittelst Kali erhaltene etwas dunkler. Berlin glaubt, dafs die verschiedene Farbe der Thorerde von der verschiedenen Dichtigkeit derselben abhänge. Das spec. Gew. der rothbraunen rohen Thorerde (des s. g. Donaroxyds) fand Berlin = 9,24. Thorium.

J. Fuchs (1) hat über die Löslichkeit und den Hydratzustand der Kieselerde Versuche angestellt, und andere Resultate erhalten, als Doveri (2). Feuchtes gallertartiges Kieselerdehydrat, durch Einleiten von Fluorsiliciumgas in Wasser dargestellt, zeigt sich allerdings in Wasser und in Salzsäure löslich, wie durch Abdampfen der durch ein doppeltes Filter filtrirten Flüssigkeit constatirt wurde; nach den Bestimmungen von Fuchs lösen 100 Wasser, mit Kieselerdehydrat kalt digerirt, 0,013 Kieselerde; 100 Salzsäure von 1,115 spec. Gew. kalt 0,009, kochend 0,018 Kieselerde. — Das während 30 Tagen über Schwefelsäure getrocknete Kieselerdehydrat verlor bei vorsichtigem Glühen 9,1 bis 9,6 pC. Wasser (Doveri erhielt 16,9 bis 17,8 pC.), der Formel 2 SiO_3 + HO oder 3 SiO_2 + HO (bei Annahme eines andern Atomgewichts für das Silicium) entsprechend. In dem während 18 Tagen bei 100° getrockneten Hydrat fand Fuchs 6,63 bis 6,96 pC. Wasser (Doveri 8,3 bis 9,4 pC.), welche Bestimmung Fuchs nur der Formel 4 SiO_2 + HO entsprechend findet und als eine Stütze für die Annahme betrachtet, die wahre Formel der Kieselerde sei SiO_2. Silicium. Kieselerde.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 119; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 502. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 400.

Glas. Nach Leydolt (1) ist das Glas keine homogene Substanz, sondern in allen von ihm untersuchten Glasmassen zeigten sich viele deutliche, regelmäſsig ausgebildete und durchsichtige Krystalle in die amorphe Masse eingeschlossen, welche hervorragen und deutlich werden, wenn fluſss. Gas mit Wasserdämpfen auf das Glas einwirkt und die amorphe Masse vorzugsweise angreift; am einfachsten, indem man einen Glasstreif geneigt in eine Mischung von Schwefelsäure und Fluſsspath stellt, wo die Krystalle über der Flüssigkeit auf der derselben zugewendeten Seite des Glasstreifs sichtbar werden (vgl. Brame's Angaben, S. 5). Die so entstehende Krystallzeichnung läſst sich galvanoplastisch copiren.

Splitgerber (2) hat genauere Mittheilungen über in Glas befindliche entglaste Körper gemacht, deren Vorkommen er schon früher (3) beschrieb. Durch das Zerfallen der ursprünglichen Zusammensetzung des Glases können andere, undurchsichtige Verbindungen entstehen, welche amorph oder krystallinisch sein können. So zeigten sich bei langsamer Abkühlung eines Natronkalk-Glases rundliche, durchsichtige, 1 bis 2 Millimeter groſse, weiſse Körner ausgeschieden, welche etwa 2,46 spec. Gew. und porcellanartigen Bruch zeigten, und auch unter dem Mikroscop amorph erschienen. In dem auf dem Boden eines Schmelzofens befindlichen unreinen Glase (mit Kali, Kalk und Thonerde als Basen) hatten sich Ausscheidungen in Form sechsseitiger Tafeln gebildet, die unter dem Mikroscop verzweigte feine Nadeln zeigten. In englischem Glase fand er krystallinische Massen, 3 bis 4 Millimeter groſs, ausgeschieden, die aus mehreren kleinen sechsseitigen Tafeln zusammengesetzt waren. — Er vervollständigte ferner noch

(1) Compt. rend. XXXIV, 565; Instit. 1852, 113; Pogg. Ann. LXXXVI, 494; J. pr. Chem. LVI, 242; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 240; ausführlicher mit Abbildungen Wien. Acad. Ber. VIII, 261. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 408. — (3) Jahresber. f. 1849, 650.

durch Beobachtungen unter dem Mikroscop seine schon früher (1) über die durch solche Entglasung hervorgebrachten Polarisationserscheinungen gemachten Angaben (vgl. S. 161).

Wolfram.

Persoz (2) hat einige Versuche beschrieben, welche er mit roher Wolframsäure (aus Wolfram-Mineral) angestellt hat, und aus welchen er auf die Existenz verschiedener Säuren in derselben oder wenigstens verschiedener Modificationen der Wolframsäure zu schliefsen scheint. Wir werden nach Erscheinen der von Persoz in Aussicht gestellten ausführlicheren Abhandlung über die Resultate genauer berichten.

Molybdän. Molybdänverbindungen.

Zur Darstellung von Molybdänpräparaten aus dem in neuerer Zeit bei Garmisch in Baiern in grofser Menge gefundenen Gelbbleierz (molybdäns. Bleioxyd) sind von mehreren Chemikern verschiedene Vorschriften empfohlen worden. — Wittstein (3) hatte schon früher für die Darstellung von molybdäns. Ammoniak vorgeschrieben, das gepulverte Erz mit dem sechsfachen Gewicht gewöhnlicher Schwefelleber zusammen zu schmelzen, die geschmolzene Masse mit Wasser auszukochen, den filtrirten Auszug mit verdünnter Schwefelsäure zu fällen, den ausgewaschenen, getrockneten und gerösteten Niederschlag in Salpetersalzsäure zu lösen, die filtrirte Lösung zur Trockne abzudampfen, den Rückstand mit Ammoniak auszuziehen, und endlich die ammoniakalische Lösung, nachdem eine Spur Kupfer mittelst Schwefelammonium entfernt worden, zu filtriren und durch Abdampfen zur Krystallisation zu bringen. — Delffs (4) findet es unvortheilhaft, aus der Molybdänsäure des Gelbbleierzes erst Schwefelmolybdän darzustellen, und dann dieses wiederum in Molybdänsäure zu verwandeln.

(1) Jahresber. f. 1850, 163. — (2) Compt. rend. XXXIV, 135; Instit. 1852, 26; J. pr. Chem. LV, 352; Pharm. Centr. 1852, 146. — (3) Repert. Pharm. [2] LXXIII, 155. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 450; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 796.

Molybdänverbindungen.

Er empfiehlt, das gröblich gepulverte Erz erst durch Ausziehen mit kalter verdünnter Salpetersäure (auf 1 Vol. Salpetersäure etwa 2 Vol. Wasser) von beigemengten kohlens. Salzen und andern löslichen Beimengungen zu befreien, den ausgewaschenen, getrockneten und fein zerriebenen Rückstand mit Salpetersäure von etwa 1,300 spec. Gew. übergossen möglichst lange zum Sieden zu erhitzen und zuletzt bei gelindem Feuer fast bis zur Trockne abzudampfen, diese Behandlung mit Salpetersäure noch 1- bis 2mal zu wiederholen, das gebildete salpeters. Bleioxyd mit Wasser auszuziehen, aus dem ungelösten Rückstand die Molybdänsäure mittelst Ammoniak auszuziehen und diesen Auszug zur Krystallisation abzudampfen.

Christl (1) schmilzt gleiche Theile gepulvertes Gelbbleierz und calcinirte Soda in einem eisernen Tiegel, giefst das wolframs. Natron vom ausgeschiedenen Blei und Bleioxyd ab, löst ersteres Salz in heifsem Wasser zu concentrirter Lauge, versetzt diese mit überschüssiger Salpetersäure und kocht, bis sich die Molybdänsäure als schön hellgelber Niederschlag (etwa den dritten Theil des Gewichts des angewendeten Erzes wiegend) ausscheidet.

Elbers (2) erhielt nach Delffs' Verfahren aus dem Gelbbleierz das erstemal 9,7 pC. Molybdänsäure, bei gleicher Behandlung des in Ammoniak unlöslichen Rückstands 13,1 und bei einer dritten Behandlung noch 2,8 pC., im Ganzen 25,6 pC. Molybdänsäure, bei einem Totalverbrauch von 3 Pfund concentrirter Salpetersäure auf ½ Pfund Gelbbleierz. — Durch das Schmelzen eines innigen Gemenges gleicher Theile Gelbbleierz und calcinirter Soda in einem hessischen Tiegel erhielt Elbers eine harte gelbliche Masse, die gepulvert und mit Wasser ausgekocht an Wasser molybdäns. Natron, aber auch etwas Bleioxyd und phosphors. Natron (das Erz enthielt etwas Phosphorsäure) abgab; nach

(1) Dingl. pol. J. CXXIV, 398. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 215; Chem. Gaz. 1853, 181.

Entfernung des Bleioxyds durch Versetzen der Lösung mit etwas kohleus. Ammoniak, Stehenlassen in der Wärme und Filtriren liefs sich durch Eindampfen der Lösung, unter Zusatz von Chlorammonium, zur Trockne und Lösen in Wasser ein schwerlösliches, schön weifses, saures molybdäns. Salz erhalten, das indefs durch Phosphorsäure verunreinigt war und bei dem Auswaschen Molybdänsäure in Lösung gehen liefs. Wurde die mit Chlorammonium eingedampfte Masse in einem hessischen Tiegel geglüht (nicht zu lange und bei Abschlufs der Luft), so bildete sich Molybdänoxyd, welches, nach dem Entfernen des Chlornatriums mittelst siedenden und zuletzt mit etwas Salpetersäure versetzten Wassers, durch Erhitzen mit concentrirter Salpetersäure und Abdampfen zur Trockne leicht in Molybdänsäure verwandelt werden konnte. Nach Christl's Verfahren (um das Angreifen des Tiegels zu verhindern, wurden auf ½ Pfund Gelbbleierz und ½ Pfund Soda 5 Loth Eisenspähne zugesetzt) erhielt Elbers aus dem Gelbbleierz 19,5 pC. Molybdänsäure, die zwar frei von Phosphorsäure war, aber noch etwas in Ammoniak Unlösliches und nicht Flüchtiges enthielt, und aus der von der ausgeschiedenen Molybdänsäure abfiltrirten Flüssigkeit durch Verdampfen bis zur Trockne, Lösen in Wasser, Filtriren und Auswaschen noch 5,9 pC. unreinere Molybdänsäure. Anwendung von verkohltem Weinstein an der Stelle des kohlens. Natrons lieferte etwas weniger, aber reinere Molybdänsäure. — Als das zweckmäfsigste Verfahren empfiehlt Elbers, ¼ Pfund fein gepulvertes Gelbbleierz mit 1¼ Pfund concentrirter englischer Schwefelsäure unter Umrühren zu digeriren und bis zum anfangenden Abrauchen der Schwefelsäure zu erhitzen, bis eine herausgenommene Probe mit Wasser übergossen kein unzersetztes Erz, sondern einen rein weifsen Rückstand hinterläfst, den entstandenen blauen Brei Behufs der Fällung des schwefels. Bleioxyds mit vielem Wasser anzurühren, durch Decantiren auszuziehen, und auszuwaschen bis das Waschwasser farblos bleibt, die filtrirte

Molybdänverbindungen.

Molybdänverbindungen.

blaue Lösung von Molybdänsäure in Schwefelsäure unter Zusatz von etwa 6 Loth Salpetersäure abzudampfen, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt, wo sich die Molybdänsäure als voluminöser weifser Niederschlag abscheidet, der nach dem Verdünnen mit Wasser abfiltrirt und ausgewaschen wird (zuletzt mit salpetersäurehaltigem Wasser); das Filtrat, so lange es noch gelblich ist, wird gesammelt, und wiederum bis zum Abrauchen der Schwefelsäure eingedampft, wo sich eine neue Menge Molybdänsäure ausscheidet. Elbers erhielt so aus dem Erz zuerst 17,4 pC. Molybdänsäure, dann aus dem Filtrat noch 6,8 pC., und aus dem Filtrat von der Darstellung der letzteren noch 4,9 pC., zusammen 29,1 pC. von Phosphorsäure freie und reine Molybdänsäure. Eine vorgängige Behandlung des Erzes mit verdünnter Salpetersäure, zur Ausziehung der kohlens. Salze, ist unnöthig.

Buchner (1) beschrieb Versuche über die Darstellung von Molybdänverbindungen aus Gelbbleierz, welche Mahla unter seiner Leitung anstellte. Wird das fein.gepulverte und mit dem gleichen Gewichte ausgeglühtem Kienrufs gemengte Erz in einer ziemlich weiten Glasröhre in einem Strom von entwässertem Chlorgas zum schwachen Glühen erhitzt, so sublimirt alsbald Chlormolybdän $MoCl_2$, welches sich in graubraunen Flocken in einer angefügten Vorlage verdichtet. War vor dem Glühen nicht alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben worden, so bildet sich molybdäns. Dreifach-Chlormolybdän $MoCl_3 + 2 MoO_3$, welches weniger flüchtig ist und die Röhre leicht verstopft; dasselbe Product erhält man beim Ueberleiten von Chlor über das nicht mit Kohle gemengte Gelbbleierz. Das sublimirte, mit etwas Chlorblei verunreinigte Chlormolybdän löst man in wässerigem Weingeist, filtrirt und dampft langsam zur Trockne ein, wo sich das Chlormolybdän nach und nach zersetzt und eine dunkelblaue Masse zurück-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 320.

bleibt, die durch Befeuchten mit Wasser und Eindampfen unter Zusatz von etwas concentrirter Salpetersäure leicht zu Molybdänsäure wird.

Molybdäns. Ammoniak.

Elbers (1) fand, früheren Angaben entgegen, dafs aus einer etwas Phosphorsäure enthaltenden Lösung von molybdäns. Ammoniak durch Krystallisation allerdings ein von Phosphorsäure freies Salz erhalten werden kann. — Svanberg und Struve (2) hatten die Zusammensetzung des Salzes, welches bei dem Verdampfen einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak in der Wärme oder bei dem freiwilligen Verdunsten derselben krystallisirt, der Formel $NH_4O, 2\,MoO_3 + NH_4O, 3\,MoO_3 + 3\,HO$ entsprechend gefunden, und Berlin (3) dies bestätigt. Als Delffs (4) über molybdäns. Ammoniak — mochte dies beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Molybdänsäure in Ammoniak oder beim Erkalten einer concentrirten Lösung krystallisirt sein — bei Rothglühhitze trocknes Wasserstoffgas leitete, entsprach die Menge des zurückbleibenden blauen Molybdänoxyds (MoO_2) der Formel $NH_4O, 2\,MoO_3 + HO$ für das angewendete molybdäns. Ammoniak, wonach dies dem sauren wolframs. Ammoniak $NH_4O, 2\,WO_3 + HO$ entsprechend zusammengesetzt wäre; das untersuchte Salz bildete monoklinometrische Prismen, die an den Enden vorherrschend durch die basischen Endflächen begrenzt und an den schärferen Seitenkanten stark abgestumpft waren. Nach dem Auskrystallisiren dieses Salzes bildete sich öfters, wie Flückiger (5) beobachtete, während die Mutterlauge fortwährend nach Ammoniak roch, ein schlammig-krystallinischer Absatz, der sich bei stärkerem Erwärmen in mehr Wasser nicht wieder lösen wollte; bei dem Erwärmen mit der Flüssigkeit unter Zusatz von sehr viel Aetzammoniak löste sich der Niederschlag, und

(1) In der S. 372 angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 411. — (3) Jahresber. f. 1850, 307. — (4) In der S. 371 angef. Abhandl. — (5) Pogg. Ann. LXXXVI, 594; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 797.

aus der Lösung krystallisirten nach einigen Stunden zolllange durchsichtige, spiefsförmige, seltener kurze regelmäfsiger gestaltete prismatische Krystalle. Die Menge blaues Molybdänoxyd MoO_2, welche dieses Salz beim Glühen in Wasserstoffgas hinterliefs, entsprach annähernd der Formel NH_4O, MoO_3; dies einfach-molybdäns. Ammoniak hatten schon Svanberg und Struve früher (1) erhalten.

Vanadium. A. Müller (2) fand geringe Mengen Vanadium in den Bohnerzen von Tuttlingen und von Wasseralfingen in Württemberg.

Chrom. Hirzel (3) empfiehlt zur Darstellung von reinem, namentlich schwefelsäurefreiem, chroms. Ammoniak, das s. g. chroms. Dreifach-Chlorchrom, $CrCl_3 + 2 CrO_3$, allmälig zu überschüssigem wässerigem Ammoniak zu setzen, und die Lösung dann (höchstens bei 50 bis 60°, weil sonst Chromsäure reducirt wird) zu verdunsten, wo zuerst chroms. Ammoniak, dann Chlorammonium auskrystallisirt, deren ersteres durch Umkrystallisiren gereinigt wird.

Uran. Uranoxydsalze. A. Girard (4) hat Untersuchungen über einige Uranoxydsalze angestellt. — Bei dem Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, welches Uranoxydhydrat suspendirt enthält, löst sich dieses unter gelber Färbung der Flüssigkeit, und bei dem freiwilligen Verdunsten der letzteren scheiden sich kleine prismatische Krystalle eines Salzes $U_2O_3, SO_2 + 4 HO$ ab; dieses Salz ist löslich in weingeistiger und in wässeriger schwefliger Säure, schlägt sich aus der Lösung bei dem Sieden derselben nieder, verändert sich nicht bei gewöhnlicher Temperatur, entwickelt aber beim Erhitzen Wasser und schweflige Säure. Bei dem Einleiten von schwefliger Säure in Wasser, welches Uranoxyd-Ammo-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 410. — (2) J. pr. Chem. LVII, 124. — (3) Zeitschr. Pharm. 1852, 22. — (4) Compt. rend. XXXIV, 22; Instit. 1852, 2; J. pharm. [3] XXI, 188; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 366; J. pr. Chem. LV, 285; Pharm. Centr. 1852, 100.

niak suspendirt enthält, löst sich dieses, und aus der Flüssigkeit scheiden sich zwei gelbe Salze gemengt ab : neutrales schwefligs. Salz und das körnige basische schwefligs. Salz, welches Berthier schon früher bei dem Kochen eines Uranoxydsalzes mit schwefligs. Ammoniak erhielt. Wässerige schweflige Säure wirkt auf Uranoxydhydrat nicht ein. Girard betrachtet die Zusammensetzung des beschriebenen schwefligs. Uranoxyds (1 Aeq. Säure auf 1 Aeq. Uranoxyd) als eine Stütze für Péligot's Ansicht über die Constitution des Uranoxyds (1), und auch das folgende pyrophosphors. Salz scheint ihm diese zu bestätigen. Bei Zusatz einer Lösung von pyrophosphors. Natron zu einer Lösung von salpeters. Uranoxyd bildet sich ein voluminöser gelber Niederschlag von pyrophosphors. Uranoxyd, welcher, namentlich bei Anwendung heifser Flüssigkeiten, zu einer krystallinischen Masse wird, und sich in einem Ueberschufs des Fällungsmittels wieder auflöst; die Zusammensetzung dieses Salzes ist 2 U_2O_3, PO_5 + 5 HO, das Wasser entweicht bei 100°. Dieses Salz ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Salpetersäure, aus welcher Lösung es durch Alkalien wieder gefällt wird; rasch gefällt ist es schön gelb und zeigt es unter dem Mikroscop kleine körnige Krystalle; an der Luft verwittert es und wird es blafsgelb. Von dem gewöhnlich-phosphors. Salz unterscheidet es sich durch seine Löslichkeit in einem Ueberschufs des Fällungsmittels; bei Zusatz eines Tropfens sehr verdünnter Lösung von salpeters. Uranoxyd zu der Lösung eines pyrophosphors. Salzes entsteht ein sich wieder lösender Niederschlag, bei Zusatz zu gewöhnlich-phosphors. Salz ein sich nicht wieder lösender Niederschlag. Uranoxydsalze.

Burin du Buisson (2) giebt an, in dem Blut von Menschen stets Mangan, in viel geringerer Menge als die des Mangan.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 428. — (2) Sur l'existence du manganèse dans le sang humain etc.; Lyon 1852; im Ausz. J. chim. méd. [3] VIII, 392.

Mangan. Eisens, gefunden zu haben. Nach D. A. Wells (1) findet sich Mangan in fast allen vulkanischen und metamorphischen Gesteinen (er untersuchte nordamerikanische), nach Chapman (2) Spuren von Mangan in vielen Kalksteinen.

Scheerer (3) hat in ganz ähnlicher Weise, wie dieses für die Verbindungen von Kohlensäure und Wasser mit Magnesia (S. 365) angegeben wurde, auch die von H. Rose gefundenen verschiedenen Verbindungsverhältnisse von Kohlensäure, Wasser und Manganoxydul (4) auf einfachere zurückzuführen gesucht, unter der Annahme, 1 MnO sei durch 3 HO vertretbar.

Arsen. Arsenige Säure und Salze derselben. O. B. Kühn (5) machte Mittheilungen über die arsenige Säure und einige Salze derselben. Aus einer Lösung von arsenigs. Silberoxyd in Salpetersäure schied sich arsenige Säure in halbkugelförmigen Massen aus, die aus concentrisch zusammengefügten Nadeln bestanden; er erinnert daran, dafs Hirzel (6) die arsenige Säure in der rhombischen Modification (neben octaëdrischen Krystallen) aus der ammoniakalischen Lösung erhielt, wenn diese heifs gesättigt und längere Zeit unter Ersetzung des Ammoniaks zum Sieden erhitzt worden war, in grofsen octaëdrischen Krystallen, wenn die heifs gesättigte ammoniakalische Lösung langsam abkühlte. — Bei Zusatz einer siedenden Lösung von arseniger Säure zu concentrirter Lösung von neutralem salpeters. Silberoxyd trübt sich die Flüssigkeit unter deutlicher gelber Färbung, und bald entsteht ein geringer gelber Niederschlag; auf Zusatz von wenig Ammoniak schlägt sich das arsenigs. Silberoxyd $3 AgO, AsO_3$ nieder, ohne dafs Zusatz von mehr Ammoniak einen weiteren Niederschlag bedingt; ein Theil des entstandenen arsenigs. Silber-

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 9; Edinb. Phil. J. LII, 271. — (2) Phil. Mag. [4] III, 144; Chem. Gaz. 1852, 60. — (3) Pogg. Ann. LXXXVII, 87. — (4) Im Jahresber. f. 1851, 304 sind nur die von Rose als die gewöhnlichsten betrachteten Verbindungsverhältnisse mitgetheilt. — (5) Arch. Pharm. [2] LXIX, 267; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 955. — (6) Zeitschr. Pharm. 1851, 81.

oxyds bleibt im salpeters. Ammoniak gelöst. Dieses arsenigs. Silberoxyd färbt sich, auch im Dunkeln aufbewahrt, nach einiger Zeit grünlich-gelb. Beim Zusammenbringen einer gesättigten ammoniakalischen Lösung von arseniger Säure und einer ammoniakalischen Lösung von salpeters. Silberoxyd entstand, einer Angabe von Filhol entgegen, kein Niederschlag, sondern erst bei Zusatz einer grofsen Menge wässerigen salpeters. Silberoxyds; derselbe war 3 AgO, AsO_3 (nicht 2 AgO, AsO_3). Für das arsenigs. Silberoxyd fand Kühn, Laugier's und Pelletier's Angaben entgegen, dafs es durch Salpetersäure leicht zu arsens. Salz wird. Auch Reynoso's Angabe (1), dafs das arsenigs. Silberoxyd in Kali löslich sei, widerspricht Kühn; nach seinen Beobachtungen bleibt das Salz anfangs unverändert und wird es dann zersetzt, wo Arsensäure und arsenige Säure in Lösung gehen, Arsensilber oder Silber zurückbleibt. Arsenigs. Kali löst das arsenigs. Silberoxyd. — Siedende Lösung arseniger Säure fällt aus einfach-essigs. Bleioxyd PbO, AsO_3, aus zweifach-basischem essigs. Bleioxyd 3 PbO, AsO_3, aus überschüssigem Kalkwasser 3 CaO, AsO_3. Kühn hält es für möglich, dafs in dem aus der Lösung von arseniger Säure in Aetzkali durch Weingeist ausgeschiedenen Körper auch ein Salz 3 KO, AsO_3 enthalten sei. Arsenige Säure und Salze derselben.

A. Girard (2) fand, dafs die Salze von Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Silberoxyd, welche auf Zusatz von arsenigs. Kali 2 KO, AsO_3 Salze von der Zusammensetzung 2 RO, AsO_3 geben, bei gleichzeitigem Vorhandensein von Ammoniaksalzen mit demselben arsenigs. Kali unter Ammoniakentwickelung Niederschläge von der Zusammensetzung 3 RO, 2 AsO_3 geben. Bei raschem Zusatz von arsenigs. Kali zu Chlornickel, das zusammen mit einem starken Ueberschufs von Chlorammonium gelöst ist, färbt sich die

(1) Jahresber. f. 1850, 316 f. — (2) Compt. rend. XXXIV, 918; Instit. 1852, 190; J. pr. Chem. LVII, 45; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 254.

Arsenige Säure und Salze derselben.

Flüssigkeit zuerst blau, ohne Bildung eines Niederschlags; es entwickelt sich Ammoniak und nach einem Augenblick bildet sich ein grünlich-weifser Niederschlag 3 NiO, 2 AsO_3 + 4 HO (das Wasser entweicht bei 110°), welcher beim Erhitzen an der Luft Wasser und dann Dämpfe von arseniger Säure entwickelt, während arsens. Salz zurückbleibt (3 NiO, 2 AsO_3 + 2 O = 3 NiO, AsO_5 + AsO_3); das neue arsenigs. Salz wird durch Salpetersäure zu arsens., durch Salzsäure zu arseniger Säure und Chlorarsen, es löst sich in Ammoniak mit violetter Färbung. Chlorkobalt bildet ebenso einen hell-rosenrothen Niederschlag 3 CoO, 2 AsO_3 + 4 HO, der sich dem Nickelsalz entsprechend verhält. Salpeters. Silberoxyd giebt bei Gegenwart eines grofsen Ueberschusses von salpeters. Ammoniak auf tropfenweisen Zusatz von arsenigs. Kali unter Ammoniakentwickelung einen weifsen Niederschlag 3 AgO, 2 AsO_3, welcher sich am Licht schwärzt, sich in Ammoniak und überschüssigem arsenigs. Kali löst, und beim Erhitzen sich schwärzt, ein Sublimat von arseniger Säure giebt und einen rothen schmelzbaren Rückstand hinterläfst. — Girard nimmt zur Erklärung der Bildung dieser Salze an, es entstehe zuerst aus dem arsenigs. Kali 2 KO, AsO_3 und dem Ammoniaksalz einfach-arsenigs. Kali KO, AsO_3, ein dem Ammoniaksalz entsprechendes Kalisalz und freies Ammoniak (z. B. 2 KO, AsO_3 + NH_4Cl = KO, AsO_3 + KCl + HO + NH_3); die Salze 2 KO, AsO_3 und KO, AsO_3 bilden dann mit dem Metallsalz die Salze 2 RO, AsO_3 und RO, AsO_3, welche sich zu der Verbindung 3 RO, 2 AsO_3 vereinigen.

Arsens. Salze.

Für das arsens. Natron 2 NaO, HO, AsO_5 hatte Mitscherlich den Gehalt an Krystallwasser, dem isomorphen phosphors. Natron entsprechend, zu 24 Aeq. bestimmt; Setterberg (1) behauptete, das bei 0° krystallisirte Salz enthalte 26 Aeq. Krystallwasser (27 Aeq. Wasser im Gan-

(1) Berzelius' Jahresber. XXVI, 207.

zen), welche Zusammensetzung auch Kotschoubey (1) dafür annahm. Marchand's (2) Bestimmung, dafs auch das bei 0° krystallisirte phosphors. Natron 2 NaO, HO, PO_5 + 24 HO ist, veranlafste Fresenius (3), das bei 0° krystallisirte arsens. Natron durch Fränkel untersuchen zu lassen; die Resultate entsprachen der Formel 2 NaO, HO, AsO_5 + 24 HO. Arsens. Salze.

Fresenius theilt ferner (4) durch Fränkel ausgeführte Bestimmungen über die Löslichkeit des arsens. Magnesia-Ammoniaks mit. Hiernach braucht bei 15° 1 Theil wasserfreies Salz (das bei 100° getrocknete enthält noch 1 Aeq. Wasser) 5154 Wasser, 9709 einer Mischung aus 1 Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 7 Wasser, 1600 Lösung von 1 Chlorammonium in 70 Wasser, 2790 einer Mischung aus 60 Wasser, 10 Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 1 Chlorammonium, endlich 1810 Mischung aus 1 Chlorammonium, 1 Ammoniakflüssigkeit von 0,96 spec. Gew. und 6 Wasser.

Kühn (5) hat Versuche über einzelne Verbindungen aus Arsen und Schwefel angestellt. Er hält die von Berzelius angenommenen Verbindungen As_6S und AsS_{18} für nicht darstellbar; als die einzigen existirenden Schwefelverbindungen des Arsens betrachtet er AsS_2, AsS_3, AsS_5 und AsS_{10}. Schwefelarsen.

Penny und Wallace (6) haben das Chlorarsen untersucht. Bei der Destillation von arseniger Säure mit überschüssiger Salzsäure geht neben einer Lösung von Chlorarsen in Salzsäure auch reines Chlorarsen über, und bildet eine besondere Schichte, wenn und so lange die angewen- Chlorarsen.

(1) In der Jahresber. f. 1849, 274. angef. Abhandl. — (2) Jahresber. f. 1849, 229. — (3) J. pr. Chem. LVI, 80; Pharm. Centr. 1852, 557. — (4) J. pr. Chem. LVI, 88; Pharm. Centr. 1852, 558. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXI, 1. — (6) Phil. Mag. [4] IV, 361; J. pr. Chem. LVIII, 498; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 255; Pharm. Centr. 1853, 64; Instit. 1852, 426.

Chlorarsen. dete Salzsäure über 20 pC. Chlorwasserstoff enthält. Bei dem Ueberleiten von trocknem salzs. Gas über gepulverte arsenige Säure wird ersteres unter Temperaturerhöhung absorbirt; es bildet sich eine untere Schichte von wasserfreiem Chlorarsen und eine obere von wässeriger Salzsäure, die nur wenig Chlorarsen gelöst enthält. Für das nach einer dieser Methoden dargestellte, durch Destillation leicht zu reinigende Chlorarsen wurde die Zusammensetzung $AsCl_3$ bestätigt. Das Chlorarsen hat 2,1766 spec. Gew., reagirt stark sauer, ist in Alkohol und in Aether löslich, und löst ziemlich viel arsenige Säure. Ein Hydrat $AsCl_3 + 3 HO$ war nicht zu erhalten; bei Darstellung eines Gemenges in diesen Verhältnissen tritt Erwärmung ein, aber beim Abkühlen scheidet sich der gröfsere Theil des Chlorarsens wieder aus. 1 Aeq. Chlorarsen braucht zur vollständigen Lösung 18 Aeq. Wasser; der entstehenden Lösung (von 1,53 spec. Gew.) können nochmals 18 Aeq. Wasser, ohne dafs sich etwas ausscheidet, zugemischt werden, aber bei Zusatz von Wasser zu dieser Lösung aus 1 Aeq. Chlorarsen auf 36 Aeq. Wasser (von 1,346 spec. Gew.) scheidet sich arsenige Säure aus. — Es bestätigte sich, dafs bei der Destillation der kleinsten Menge arseniger Säure mit Salzsäure das Destillat arsenhaltig ist.

Antimon. Antimons. Salze. Heffter (1) hat Untersuchungen über einige antimons. Salze angestellt. *Antimons. Natron* bereitete er, indem er das durch Verpuffung mit Salpeter erhaltene antimons. Kali auswusch und das Waschwasser mit einem Natronsalz versetzte; es schieden sich Krystalle aus, welche tafelförmige Zusammenwachsungen mehrerer Individuen waren, und deren Zusammensetzung — von Fremy's Bestimmung (2), die zu der Formel $NaO, SbO_5 + 7 HO$ führte, abweichend

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 418; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 344; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 241; J. pr. Chem. LVII, 39; Pharm. Centr. 1852, 587. — (2) Ann. ch. phys. [3] XII, 508; Berzelius' Jahresber. XXV, 232.

— nahezu der Formel $NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 7 HO)$ entsprach; dieselbe Zusammensetzung zeigten Krystalle von antimons. Natron, welches aus Goldschwefel SbS_5 und caustischem Natron dargestellt und aus dem siedend bereiteten, filtrirten wässerigen Auszug in Reguläroctaëdern krystallisirt war. Dem bei 200° getrockneten Salz giebt Heffter die Formel $NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 3 HO)$, dem bei 300° getrockneten die Formel $NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + HO)$; der Rest des Wassers entweicht erst beim Glühen. Das geglühte Salz entwickelt mit Säuren übergossen Kohlensäure und ist nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser NaO, SbO_5. — Für das *antimons. Kali*, durch Detonation von 1 Theil fein gepulvertem Antimon mit 3 Salpeter und sorgfältiges Auswaschen dargestellt, fand auch Heffter die Zusammensetzung KO, SbO_5. Bei längerem Kochen mit Wasser, unter Ersetzen des verdampfenden, wird dieses Salz zersetzt; ungelöst bleibt $2 KO, 3 SbO_5$, die filtrirte Flüssigkeit hinterläfst nach dem Abdampfen ein Salz $KO, HO + 12 (KO, SbO_5 + 7 HO)$, wonach die Zersetzung des einfach-antimons. Kalis beim Kochen mit Wasser nach der Gleichung $15 (KO, SbO_5) = 2 KO, 3 SbO_5 + 13 KO, 12 SbO_5$ vor sich ginge. Auch der aus einer Lösung von antimons. Kali bei Zusatz von schwefels. Kali und Kochen sich ausscheidende Niederschlag scheint nach Heffter $2 KO, 3 SbO_5$ zu sein, und der durch Einleiten von Kohlensäure in eine Lösung von antimons. Kali entstehende Niederschlag ist nach ihm nicht zweifach-saures Salz, sondern (über Schwefelsäure getrocknet) $2 KO, 3 SbO_5 + 10 HO$. Das körnige antimons. Kali, für welches Fremy die Zusammensetzung $KO, SbO_5 + 7 HO$ fand, ist nach Heffter $KO, HO + 12 (KO, SbO_5 + 7 HO)$. Antimons. Salze.

Eine Reihe antimons. Salze bereitete Heffter durch Mischung einer siedend heifsen wässerigen Lösung von krystallisirtem antimons. Natron mit der Lösung eines anderen Salzes in wenig Wasser (das antimons. Natron ist in kaltem Wasser fast unlöslich, aber in etwa dem 350fachen

Antimons. Salze.

siedenden Wassers löslich). Die sich bildenden Niederschläge oder später sich ausscheidenden Krystalle enthielten alle etwas Natron, welches als in der Form von NaO, HO + 12 (NaO, SbO_5 + 7 HO) darin enthalten betrachtet und von der Zusammensetzung des ausgeschiedenen Salzes in Abzug gebracht wurde. — Auf diese Art wurde mit Anwendung von Chlorbaryum *antimons. Baryt* als weifser flockiger Niederschlag erhalten (bei überschüssigem Chlorbaryum bleibt der entstehende antimons. Baryt in diesem gelöst), lufttrocken nach Abzug des darin enthaltenen Natronsalzes BaO, HO + 12 (BaO, SbO_5 + 6 HO); blieb die Flüssigkeit mit dem Niederschlag längere Zeit bei einer Temperatur unter 0° zusammen, so schieden sich an den Wandungen des Gefäfses dünne Nadeln von antimons. Baryt aus. Mit Anwendung von Chlorcalcium wurde *antimons. Kalk* als weifser flockiger Niederschlag erhalten, nach Abzug des Natronsalzes CaO, HO + 12 (CaO, SbO_5 + 5 HO); selbst bei längerem Stehenlassen mit der Flüssigkeit liefs sich keine Krystallbildung wahrnehmen. Der in gleicher Weise dargestellte *antimons. Strontian* bildete gleichfalls einen weifsen amorphen Niederschlag, nach Abzug des Natronsalzes SrO, HO + 12 (SrO, SbO_5 + 6 HO). Bei dem Mischen siedend gesättigter Lösung von antimons. Natron und einer Lösung von schwefels. Magnesia bildete sich nicht sogleich ein Niederschlag; beim Erkalten schied sich *antimons. Magnesia* in farblosen, glänzenden, harten Krystallen (niedrigen regulär-sechsseitigen Prismen mit geraden Endflächen) aus, nach Abzug des Natronsalzes MgO, HO + 12 (MgO, SbO_5 + 12 HO); in dem zweiten Theil dieser Formel nimmt Heffter für das bei 100° getrocknete Salz 4, für das bei 200° getrocknete 2, für das bei 300° getrocknete 1 Aeq. Wasser an. Bei Anwendung von schwefels. Nickeloxydul scheidet sich sogleich eine hellgrüne flockige Verbindung ab, nach Abzug des Natronsalzes NiO, HO + 12 (NiO, SbO_5 + 6 HO); nach einigen Tagen bilden sich dunkler grüne Krystalle von *antimons. Nickeloxydul*, die mit denen

des Magnesiasalzes gleiche Form und analoge Zusammensetzung haben. In derselben Weise bildet sich *antimons. Kobaltoxydul*, in Krystallen von derselben Form und analoger Zusammensetzung; der vor der Bildung der Krystalle sich ausscheidende flockige rosenrothe Niederschlag entsprach in der Zusammensetzung näher der Formel CoO, HO + 12 (CoO, SbO_5 + 7 HO), als der des amorphen Nickelsalzes. *Antimons. Zinkoxyd* wurde aus siedender Lösung von antimons. Natron und schwefels. Zinkoxyd nur amorph erhalten, und die Zusammensetzung des Niederschlags reihte sich der der vorhergehenden Salze nicht an; Heffter hat für das Zinksalz keine Formel aufgestellt. Antimons. Salze.

Wackenroder (1) hat sich überzeugt, dafs in käuflichem s. g. reinem oder arsenfreiem Schwefelantimon doch immer noch Arsen enthalten ist; in verschiedenen Sorten fanden sich 0,06 bis 0,65 pC. Schwefelarsen. — Derselbe (2) hat Mittheilungen gemacht über die zweckmäfsigste Darstellung der *Calcaria sulphurato-stibiata*, Rieckher (3) über die Darstellung des Fünffachschwefelantimons-Schwefelnatriums (Schlippe'schen Salzes) auf nassem Wege. Schwefelantimon.

Flückiger (4) untersuchte das Fluorantimon und die Fluorsalze des Antimons, Verbindungen aus Fluorantimon mit den Fluorverbindungen electropositiverer Metalle, in welchen er eine Stütze für die von Bonsdorff und von Boullay entwickelte Ansicht sieht, ein jedes eigentliche Salz sei eine Verbindung zweiter Ordnung; wie in den gewöhnlichen Sauerstoffsalzen in beiden näheren Bestandtheilen jedes Salzes Sauerstoff, in den Schwefelsalzen Schwefel enthalten sei, seien auch diejenigen Verbindungen des Chlors, Jods, Broms, Fluors als Salze zu bezeichnen, die aus einer Fluorantimon.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXI, 257. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXII, 257; Pharm. Centr. 1853, 62. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 202. — (4) Pogg. Ann. LXXXVII, 245; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 248; J. pr. Chem. LVIII, 72; Pharm. Centr. 1852, 948; Chem. Gaz. 1853, 1; Arch. ph. nat. XXI, 235.

Fluorantimon. electronegativeren und einer electropositiveren Chlor-, Jod-, Brom- oder Fluorverbindung bestehen.

Für die Darstellung des Fluorantimons $SbFl_3$ fand es Flückiger am Zweckmäfsigsten, Antimonoxyd in wässeriger Flufssäure zu lösen, was bei Anwendung concentrirterer Säure leicht und unter starker Wärmeentwickelung vor sich geht. Metallisches Antimon löst sich selbst in concentrirtester Flufssäure nicht; die Darstellung von Fluorantimon durch Destillation von Fluorcalcium, Antimon oder Antimonoxyd und Schwefelsäure gelingt nicht; die Darstellung desselben durch Destillation von Fluorquecksilber mit Antimon (nach Dumas) fand Flückiger nicht empfehlenswerth. Bei langsamem Verdunsten der Lösung von Antimonoxyd in überschüssiger Flufssäure bei 70 bis 90° bilden sich farblose durchsichtige Krystalle, deren Grundform ein s. g. Rectangulär-Octaëder des rhombischen Systems ist, bei raschem Abdampfen Prismen, bei sehr raschem Abdampfen und stetem Ueberschufs an Säure Schüppchen; der Antimongehalt der letzteren entsprach der Formel $SbFl_3$. Weder das Fluorantimon noch seine concentrirte Lösung raucht an der Luft. Die Krystalle sind sehr zerfliefslich, so dafs sie sich nicht trocknen lassen, schmecken scharf sauer und hintennach styptisch, lösen sich leicht in Wasser, und die Lösung läfst sich mit mehr Wasser ohne Trübung mischen. Bei dem Abdampfen der Lösung scheidet sich, wenn nicht noch Säure zugesetzt war, bei einer gewissen Concentration ein unlösliches Pulver aus, wohl ein Oxychlorür, welches auf Zusatz von Flufssäure oder Salzsäure sich sogleich wieder löst; dasselbe Pulver scheidet sich bei dem Zerfliefsen der Krystalle an der Luft aus, und so gebildetes ergab nahezu die Zusammensetzung $SbFl_3 + SbO_3$; dieselbe Verbindung scheint bei Einwirkung von Flufssäure auf überschüssiges Antimonoxyd zu entstehen. Bei dem Erhitzen des Fluorantimons in einer lufthaltenden Retorte wurde ein Sublimat in dicken harten, mit feinen Nadeln besetzten, sehr zerfliefslichen Krusten erhalten, und

viel Antimonoxyd blieb als Rückstand. — Die Existenz der von Berzelius angenommenen Verbindungen $SbFl_4$ und $SbFl_5$ läugnet Flückiger. Die erstere, welche der s. g. antimonigen Säure correspondiren sollte, hält er nach dem über diese in neuerer Zeit Erkannten für nicht existirend. Die letztere konnte er nicht darstellen, weder durch Behandeln wasserfreier Antimonsäure mit concentrirter Flufssäure (die Antimonsäure quillt hierbei nur zu durchsichtiger Gallerte auf, löst sich aber nicht), noch durch Destillation von Antimonsäure mit Flufsspath und Schwefelsäure, noch bei dem Erhitzen von Antimonsäure mit trockenem Fluorquecksilber in der Platinretorte bis zum Glühen. Eben so wenig liefs sich eine Verbindung von $SbFl_5$ mit Fluorkalium erhalten, als 3 Aeq. kohlens. Kali und 1 Aeq. Antimonsäurehydrat mit concentrirter Flufssäure gekocht wurden; die Antimonsäure blieb beim Filtriren zurück, und aus dem Filtrat krystallisirte nur Fluorkalium. Fluor-antimon.

In der Absicht, *Fluorantimon-Fluorkalium* von der Zusammensetzung 3 KFl, $SbFl_3$ darzustellen, wurde 1 Aeq. Antimonoxyd in überschüssiger Flufssäure gelöst und etwa 3 Aeq. kohlens. Kali zugefügt, wo noch etwas Säure frei blieb; die filtrirte Flüssigkeit erstarrte bei Frostkälte bald zu einem Brei von kleinen Blättchen, die beim Umkrystallisiren grofse dünne durchsichtige Blätter gaben (die schönsten beim Verdunsten einer gesättigten Lösung bei 60 bis 70°). Dieses Salz hat die Zusammensetzung 2 KFl, $SbFl_3$; es reagirt, auch wiederholt umkrystallisirt, sauer, greift das Glas nur im feuchten Zustand, nicht im trockenen, an, schmeckt säuerlich und dann styptisch, löst sich in 9 Wasser von 13°, in weniger als 2 siedenden Wassers (letztere Lösung erstarrt beim Erkalten), ist unlöslich in Alkohol und in Aether; es verliert bei 120° Nichts an Gewicht, schmilzt bei anfangendem Rothglühen im verschlossenen Platintiegel unter 0,8 bis 1,6 pC. Gewichtsverlust, und erstarrt beim Erkalten grofsblätterig krystallinisch; im offe-

Fluorantimon. nen Tiegel stark erhitzt wird es unter Gewichtsverlust und Ersetzung von Fluor durch Sauerstoff zersetzt. Ein Salz von derselben Zusammensetzung 2 KFl, $SbFl_3$ krystallisirte manchmal aus der frisch bereiteten Lösung in kleinen spitzen Octaëdern oder rhombischen Blättchen, welche in der Flüssigkeit nach einigen Tagen undurchsichtig wurden und nach dem Lösen unter Zusatz von etwas Flufssäure die gewöhnlichere Form, rectanguläre Tafeln, gaben. Eine durch Behandlung von 1 Aeq. Antimonoxyd und 1 Aeq. kohlens. Kali mit Flufssäure erhaltene, in der Wärme gesättigte Lösung lieferte grofse harte, an der Luft sich trübende grofse rhombische Krystalle (1), bei langsamerem Erkalten feine seideglänzende weiche Nadeln; dieses Salz ist KFl, $SbFl_3$; es löst sich in $2^3/_4$ Wasser. — Eine Lösung von 1 Aeq. Antimonoxyd in überschüssiger Flufssäure, die mit 3 Aeq. Fluornatrium versetzt war, gab beim Erkalten *Fluorantimon-Fluornatrium* in kleinen glänzenden durchsichtigen Prismen, gemengt mit körnig abgeschiedenen Theilchen. Dieses Salz ist 3 NaFl, $SbFl_3$, löst sich in 14 Wasser von mittlerer Temperatur, in 4 Theilen siedenden Wassers zu sauer schmeckender und reagirender Lösung; es schmilzt bei starker Erhitzung und verliert dabei, namentlich bei Luftzutritt, an Gewicht. — *Fluorantimon-Fluorlithium* 2 LiFl, $SbFl_3$ krystallisirt schwierig in undeutlichen grofsen Prismen, die über 20 Wasser zur Lösung brauchen. — Als zur Darstellung von *Fluorantimon-Fluorammonium* Antimonoxyd, kohlens. Ammoniak und Flufssäure in dem für die Bildung von 3 NH_4Fl, $SbFl_3$ nöthigen Verhältnifs angewendet wurden, krystallisirte doch ein Salz von der Zusammensetzung 2 NH_4Fl, $SbFl_3$ in grofsen rhombischen Tafeln (0 P . ∞ P . P) und Prismen (∞ P . $\check{P}\infty$. $\infty\check{P}\infty$; ∞ P : ∞ P = etwa 88°). Dieses Salz zieht aus feuchter Luft etwas Wasser an, löst sich unter beträchtlicher Tem-

(1) P : P im makrodiagonalen Hauptschnitt = 114°6′, P : ∞ P = 148°30′, ∞ P : ∞ P = 79°40′; nach Delffs' Bestimmungen.

peraturerniedrigung in 0,902 Wasser; die wässerige Lösung schmeckt und reagirt sauer, greift Glas stark an, wird von Weingeist und Aether flockig gefällt. Bei 140° verliert es noch kein Ammoniak. Es läſst sich nicht schmelzen; bei langsamem Erhitzen desselben sublimirt etwas Fluorammonium und etwas Antimonoxyd bleibt zurück; bei raschem Erhitzen in offenem Platintiegel läſst sich das Salz vollständig verflüchtigen. — Dieses Salz, wie die anderen eben beschriebenen Fluorverbindungen, zeigt mit einem Plättchen von Natrium umwickelt bei heftigem Daraufschlagen Zersetzung mit Knall und Feuererscheinung. — Ob das Fluorantimon mit Fluormetallen R_2Fl_3, Fluoraluminium z. B., Verbindungen eingehe, läſst Flückiger nach seinen bisherigen Versuchen, die für Fluorantimon - Fluoraluminium nicht zu bestimmten Resultaten führten, dahingestellt. Fluorantimon.

Werther (1) untersuchte Krystalle, die sich zufällig beim Reinigen von käuflichem Wismuth durch Zusammenschmelzen desselben mit 1/8 kohlens. Natron und 1/64 Schwefel gebildet hatten und nach dem Ausgieſsen des Metalls an den Wandungen des Tiegels gefunden wurden. Sie waren stark metallisch glänzend, weniger röthlich als Wismuth, von 9,15 spec. Gew., zerreiblich und spröde. Ihre Zusammensetzung entsprach dem Aequivalentverhältniſs $Bi_{12}Ni_5S_3$. Wismuth.

Laurent (2) fand den Wassergehalt von krystallisirtem einfach - salpeters. Wismuthoxyd (erhalten durch Lösen von Wismuth in stark überschüssiger Salpetersäure, Zusatz von siedendem Wasser bis eine beim Umschütteln nur langsam wieder verschwindende Trübung entstand, und Abkühlenlassen), durch Erhitzen des Salzes mit Bleioxyd, der Formel $BiO_3, NO_5 + 2 HO$ entsprechend.

(1) J. pr. Chem. LV, 227; Pharm. Centr. 1852, 348. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 353.

Zink. G. Rose (1) fand, dafs die durch Sublimation gebildeten Polyëder von Zink keine einfachen Individuen sind, sondern Zusammenwachsungen einer grofsen Zahl von Krystallen, für die sich keine Gesetzmäfsigkeit auffinden läfst, da jede Zusammenwachsung andere Winkel zwischen den Flächen zeigt und Symmetrie der Flächen oder Parallelismus der Kanten nicht vorhanden ist. Er glaubt, dafs die von Nicklès (2) für Pentagonaldodekaëder gehaltenen Krystalle gleichfalls solche Zusammenwachsungen waren, die zufällig fünfeckige Flächen zeigten.

W. P. Blake (3) beschrieb das Vorkommen von krystallisirtem Zinkoxyd in einem Zinkofen in New-Jersey; über die Form der Krystalle will er später Genaueres mittheilen.

Cadmium. Auch die bei der Destillation des Cadmiums sich bildenden Polyëder sind nach G. Rose (4) regellose Aggregate von Krystallindividuen.

Werther (5) hat an reinem Cadmiumoxyd, welches sich in den Rissen schadhafter Destillationsgefäfse in einem schlesischen Zinkofen gebildet hatte, deutliche Regulär-octaëder, mit untergeordneten Ikositetraëder-, Würfel- und Dodekaëderflächen, beobachtet. Das spec. Gew. fand er = 8,1108.

Zinn. Zweifach-Schwefelzinn. Kühn (6) hat Versuche angestellt über einige Sulphostannate, Verbindungen von Zweifach-Schwefelzinn mit den Schwefelverbindungen electropositiverer Metalle. — Die Kaliumverbindung, erhalten durch Digestion von Zinnoxyd oder Einfach- oder Zweifach-Schwefelzinn mit wässerigem Einfach- oder Mehrfach-Schwefelkalium, wurde aus der dunkelbraunen Flüssigkeit durch 90procentigen Weingeist

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 293; Berl. Acad. Ber. 1852, 26; J. pr. Chem. LV, 292; Pharm. Centr. 1852, 180; Instit. 1852, 176. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 434. — (3) Sill. Am. J. [2] XIII, 417. — (4) In der unter (1) angef. Abhandl. — (5) J. pr. Chem. LV, 118. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 110.

als dunkelbraunschwarzer schwerer ölartiger Körper ausgeschieden, und durch nochmaliges Lösen in Wasser und Ausfällen mittelst Weingeist gereinigt. Der ölartige Körper war nicht zum Krystallisiren zu bringen; seine Zusammensetzung lag zwischen der durch KS, SnS_2 + 9 HO und der durch KS, SnS_2 + 10 HO ausgedrückten; das Wasser entwich noch unter 100°, und der Rückstand war in Wasser noch vollständig löslich. — Wird Zinn allmälig zu geschmolzenem Fünffach-Schwefelnatrium gesetzt, so tritt heftige Einwirkung, lebhafteres Glühen und Umherschleudern der Masse ein. Nach dem Auslaugen der ausgegossenen schwarzen Masse und Filtriren der Flüssigkeit bleibt auf dem Filter metallisches Zinn und Einfach-Schwefelzinn; die bei gelinder Wärme abgedampfte dunkelgefärbte Flüssigkeit giebt erbsengelbe, glasglänzende Krystalle, deren Form ein vorherrschendes Reguläroctaëder ist, und für deren Zusammensetzung Kühn die Formel NaS, SnS_2 + 2 HO annimmt (1). Diese Krystalle werden an der Luft bald matt und hellgelb bis weifs; erhitzt stofsen sie einen üblen Geruch aus und schmelzen beim anfangenden Glühen zu einer schwarzen, nach dem Abkühlen dunkelbraunen Masse. Diese letztere giebt mit Wasser eine dunkelfarbige Lösung, die nach einiger Zeit unter Abscheidung eines schwarzen Pulvers hellbraun wird; bei Zusatz von Salzsäure oder Essigsäure zu der gehörig concentrirten Flüssigkeit entwickelt sich nur wenig Schwefelwasserstoff und ein gelber, bald dunkler und auf dem Filter dunkelolivenfarbig werdender Niederschlag scheidet sich ab, welchen Kühn im reinen Zustand als HS, SnS_2 betrachtet. Einfach-Schwefelnatrium (durch Einschmelzen von schwefels. Natron mit Kohle erhalten) gab mit Einfach-Schwefelzinn und Schwefel eine schwarze, etwas krystallinische Masse; die durch Behan-

Zweifach-Schwefelzinn.

(1) Höring (Jahresber. f. 1851, 355) beschrieb ein ebenso krystallisirtes, farbloses Salz, welchem er die Zusammensetzung NaS, SnS_2 + 7 HO zuschrieb.

deln der letztern mit Wasser erhaltene Flüssigkeit setzte nach einiger Zeit ein schwarzes Pulver ab, und nach dem Concentriren und Erkalten gab sie farblose monoklinometrische, denen des Gypses ähnliche Krystalle 2 NaS, SnS_2 + 12 HO (Eine Analyse gab 15 HO), die beim Erhitzen im Krystallwasser zerfliefsen. — Kühn beschreibt weiter die Reactionen, welche die beiden Natriumverbindungen mit verschiedenen Metallsalzen zeigen, und discutirt die bisherigen Analysen des Zinnkieses, welche ihm unzureichend scheinen, um eine einfache Formel für diese Verbindung von Zweifach-Schwefelzinn und andrem Schwefelmetall aufstellen zu lassen.

Zweifach-Chlorzinn. Casselmann (1) hat das Zweifach-Chlorzinn und einige Verbindungen desselben untersucht. — Bekanntlich erstarrt das Zweifach-Chlorzinn in Berührung mit Wasser vor seiner Auflösung zu einer weifsen Krystallmasse, die sich auch im Beginn der Einwirkung feuchter Luft auf Zweifach-Chlorzinn bildet. Durch Einwirkung feuchter Luft auf Zweifach-Chlorzinn, das sich in einem offenen Glasröhrchen befand, und Verhinderung der Absperrung des unteren unveränderten Chlorzinns durch eine oben sich bildende Krystallkruste, erhielt Casselmann eine trockene feste krystallinische Masse, die er als eine reine Verbindung von Zweifach-Chlorzinn und Krystallwasser betrachtete und der Formel $SnCl_2$ + 3 HO entsprechend zusammengesetzt fand. Die Krystalle sind monoklinometrisch, schmelzen bei 80°, und die geschmolzene Masse erstarrt beim Erkalten wieder vollständig; bei stärkerem Erhitzen entweicht Wasser und Salzsäure, unlösliches Zinnoxyd bleibt zurück und aus dem Destillat schiefst beim Erkalten ein Theil der Krystalle unverändert wieder an. — Bei dem Eindampfen von wässerigem Zweifach-Chlorzinn (aus concentrirter Lösung von Einfach-Chlorzinn durch Uebersättigen mit Chlor-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 257; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 187; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 104.

gas und Austreiben des überschüssigen Chlors durch Kochen dargestellt) bei 50 bis 60° zur Trockne entwich viel Salzsäure, und in dem übergestülpten Trichter schied sich krystallisirtes Zweifach-Chlorzinn aus; der Rückstand war indefs vollständig in Wasser löslich, und das Abdampfen konnte selbst mehrmals wiederholt werden (wobei sich stets Salzsäure entwickelte), ehe beim Wiederauflösen ein Rückstand von Zinnoxydhydrat blieb. Casselmann schliefst hieraus auf die Existenz eines löslichen Zinnoxychlorids. — Casselmann fand ferner, dafs das Zweifach-Chlorzinn auch durch eine grofse Menge Wasser zersetzt wird. Beim Zusammenbringen einer concentrirten Lösung desselben mit vielem Wasser beginnt, selbst bei Gegenwart freier Säure, nach mehreren Stunden (ist die Verdünnung nicht sehr bedeutend, erst am anderen Tage) eine Trübung in der Flüssigkeit, und mit der Zeit setzt sich ein weifser flockiger Niederschlag von chlorfreiem, löslichem Zinnoxydhydrat ab; die überstehende Flüssigkeit enthält indefs stets noch etwas Zinnoxyd gelöst, um so mehr, um je geringer die Verdünnung war. Zweifach-Chlorzinn.

Wird die von H. Rose (1) entdeckte krystallisirte Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ mit Dreifach-Chlorphosphor übergossen, so findet nur geringe Einwirkung statt und eine kleine Menge einer weifsen Substanz scheidet sich ab. Wird aber ein solches Gemenge in einem Strom von trockenem Chlorwasserstoffgas (in welchem sich die Verbindung $SnCl_2 + 2\,SCl_2$ bei gelindem Erhitzen schwieriger zersetzt, als in der Luft) mäfsig erhitzt, so geht eine rasche Zersetzung vor sich, welche durch das Schema $2\,(SnCl_2 + 2\,SCl_2) + 3\,PCl_3 = (2\,SnCl_2 + PCl_5) + 2\,PCl_5 + 2\,S_2Cl$ ausgedrückt wird. In der durch eine Kältemischung abgekühlten Vorlage findet sich eine breiige gelbliche Masse *a*, und in dem Destillationsgefäfs bleibt eine amorphe weifse Substanz *b*. Bei dem Erhitzen der Masse *a* entweicht bei

(1) Pogg. Ann. XLII, 517.

Zweifach-Chlorzinn.

100 bis 120° Halb-Chlorschwefel; der Rückstand ist dann, ebenso wie die Masse *b*, ein Gemenge von Fünffach-Chlorphosphor, der bei 140 bis 160° verflüchtigt werden kann, und einer neuen Verbindung 2 $SnCl_2 + PCl_5$, welche bei 200 bis 220° sublimirt. Diese letztere *Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit Fünffach-Chlorphosphor* sublimirt zu lebhaft glänzenden, farblosen Krystallen, die jedoch bald, selbst in hermetisch verschlossenen Gefäfsen, zu einem amorphen Pulver zerfallen; sie raucht stark an der Luft und zieht rasch Wasser an, wobei, ohne dafs eine Zersetzung der Substanz stattfindet, sich zuerst farblose klare monoklinometrische Krystalle bilden (nach Casselmann's Vermuthung eine Verbindung von 2 $SnCl_2 + PCl_5$ mit Krystallwasser), die schnell durch weitere Wasseranziehung zerfliefsen. In einer etwas gröfseren Menge Wasser löst sich die Verbindung 2 $SnCl_2 + PCl_5$ ohne Gasentwicklung, und die Flüssigkeit enthält Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und Phosphorsäure; bei einem gröfseren Zusatz von Wasser scheidet sich bald, namentlich in der Wärme, phosphors. Zinnoxyd als eine steife Gallerte aus, durch welche die ganze Menge Flüssigkeit verdickt werden kann; die Ausscheidung des phosphors. Zinnoxyds ist um so vollständiger, je verdünnter die Auflösung ist, niemals aber ganz vollständig. — Läfst man Fünffach-Chlorphosphor in einem Strome von Chlorgas auf die Verbindung $SnCl_2 + 2\ SCl_2$ sublimiren und erhitzt dieses Gemenge im Chlorstrome allmälig, so sublimirt etwas über 30° die Verbindung $SnCl_2 + 2\ SCl_2$ unverändert; bei höherer Temperatur geht ein Gemenge von Einfach-Chlorschwefel oder Halb-Chlorschwefel mit wenig Fünffach-Chlorphosphor und der Verbindung 2 $SnCl_2 + PCl_5$ über, welche beide letzteren Substanzen auch in dem erhitzten Gefäfse als Rückstand bleiben. — Bei unmittelbarer Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Zweifach-Chlorzinn zeigt sich ein geringeres Streben nach Verbindung; bei 120 bis 130° geht nur Zweifach-Chlorzinn, bei 140 bis 160° reiner Fünf-

fach-Chlorphosphor über, während die Verbindung $2 SnCl_2 + PCl_5$ zurückbleibt, die bei 200 bis 220° krystallinisch sublimirt. — Dreifach-Chlorphosphor und Zweifach-Chlorzinn wirken nicht auf einander ein; sie mischen sich zu einer farblosen Flüssigkeit, die sich in Wasser vollständig löst, und die Lösung enthält Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und phosphorige Säure, aber kein Einfach-Chlorzinn, wonach Casselmann die Entstehung von $2 SnCl_2 + PCl_5$ bei dieser Einwirkung nicht annimmt, und den geringen, bei der Mischung jener Substanzen gewöhnlich eintretenden Niederschlag von $2 SnCl_2 + PCl_5$ durch eine Verunreinigung des Dreifach-Chlorphosphors mit Fünffach-Chlorphosphor erklärt, welche der erstere durch langsame Zersetzung fortwährend erleidet. — Versuche, die Verbindung $2 SnCl_2 + PCl_5$ durch Einwirkung von Chlor auf phosphors. Zinnoxyd oder ein Gemenge desselben mit Kohle bei Rothglühhitze zu erhalten, gelangen nicht. Zweifach-Chlorzinn.

Hinsichtlich der von H. Rose entdeckten, durch Einwirkung von Chlorgas auf Zweifach-Schwefelzinn entstehenden *Verbindung von Zweifach-Chlorzinn mit Zweifach-Chlorschwefel* fand Casselmann die Angaben Rose's bestätigt. Die Krystalle erhielt Casselmann am schönsten, aber langsam, wenn Chlorglas in grofser Kälte auf Zweifach-Chlorzinn einwirkte, oder bei der allmäligen Bildung derselben aus einem Gemenge von Halb-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn; die auf letztere Art freiwillig sublimirenden Krystalle schienen Rhomboëder zu sein. Die Verbindung sublimirt bei gewöhnlicher Temperatur in ein durch eine Kältemischung abgekühltes Gefäfs unzersetzt, aber sehr langsam; bei 30° sublimirt sie langsam unter geringer Zersetzung. Sie wird etwas über 40° unter Schmelzen und lebhafter Chlorentwickelung zersetzt; Einfach-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn gehen über, während ein erst bei 110 bis 120° überdestillirendes Gemenge von Halb-Chlorschwefel und Zweifach-Chlorzinn zurückbleibt; nach dem Erkalten regenerirt sich die Verbindung in der Chloratmo-

Zweifach-Chlorzinn. sphäre gröfstentheils wieder. — Rose hatte schon beobachtet, dafs die Verbindung durch Wasser zu Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure, Schwefelsäure und unterschwefliger Säure wird, dafs die Lösung beim Kochen lösliches Zinnoxydhydrat absetzt, und dafs nach einiger Zeit aus der unterschwefligen Säure sich Schwefel und schweflige Säure bilden. Casselmann fand, dafs bei Anwendung der richtigen Quantität Wasser das Zinnoxyd nach einiger Zeit schon bei gewöhnlicher Temperatur abgeschieden wird, und dafs bei dem Aussetzen der Verbindung an die Luft die Feuchtigkeit der letzteren dieselbe Zersetzung bewirkt, wobei sich aber das Zweifach-Chlorzinn anfangs in Krystallen abscheidet. Er vermuthete, die bei Einwirkung von mehr Wasser stattfindende Temperaturerhöhung lasse nach Abscheidung und Auflösung des Zweifach-Chlorzinns den Zweifach-Chlorschwefel zu Halb-Chlorschwefel und Chlor zerfallen, wo denn der erstere Salzsäure, unterschweflige Säure und Schwefel bilde, und letzteres daraus die Bildung von Schwefelsäure veranlasse. Bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung — indem er die feuchte Luft während mehrerer Wochen durch eine feine Oeffnung auf die Verbindung wirken liefs, die sich in einer mit Schnee umgebenen Röhre befand — bildete sich in der That nur eine weifse, mit saurer Flüssigkeit imprägnirte Krystallmasse, die sich vollständig in Wasser löste; Zweifach-Chlorzinn, Salzsäure und schweflige Säure (diese liefs sich nicht direct nachweisen; nur Schwefelsäure wurde gefunden) betrachtet er als die bei Vermeidung jeder Temperaturerhöhung allein entstehenden Zersetzungsproducte. — Die Abscheidung von unzersetztem Zweifach-Chlorschwefel aus der Verbindung gelang nicht.

Blei. Salpetrigs. Bleioxyd. Gomès (1) untersuchte das Salz, welches bei Einwirkung von Kohlensäure auf die von Péligot (2) für basisch-sal-

(1) Compt. rend. XXXIV, 187; J. pr. Chem. LV, 355; Pharm. Centr. 1852, 261. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXXVII, 87; Ann. Ch. Pharm. XXXIX, 346.

petrigs., von Gerhardt für basisches salpeters. und salpetrigs. Bleioxyd gehaltene Verbindung sich bildet, und welches Nicklès (1) als PbO, NO_3 + HO und dem salpeters. Bleioxyd isomorph betrachtet hatte. Gomès giebt nach seinen Analysen gut ausgebildeter Krystalle dieses Salzes die Formel PbO, NO_5 + 3 (PbO, NO_3) + 4 HO. Bei der Entstehung dieses Salzes aus dem ähnlichen basischen Doppelsalze werde Salpetersäure frei und durch diese werde jenes neutrale Doppelsalz in Lösung gehalten. Salpetrigs. Bleioxyd.

Kremers (2) fand das spec. Gew. des Brombleis = 6,611 bei 17°,5.

Cornuel (3) erwähnt eines krystallisirten Gufseisens aus einem Puddlingsofen von Cyrey-sur-Blaize, welches Spaltbarkeit in der Richtung von Würfelflächen gezeigt habe. Eisen.

J. N. Fuchs (4) hat die Ansicht entwickelt, der Unterschied zwischen Roheisen, Stabeisen und Stahl beruhe wesentlich nicht auf verschiedenem Gehalt an Kohlenstoff, sondern auf verschiedener Krystallisation. Das Stabeisen sei regulär krystallisirtes Eisen, das Roheisen wahrscheinlich rhomboëdrisch krystallisirtes, da für die spröden Metalle überhaupt bis jetzt nur rhomboëdrische Krystallform mit Gewifsheit nachgewiesen sei (die ebenen Durchgangsflächen beim Spiegeleisen, die unter den verschiedensten Winkeln zu einander geneigt sind, hält auch Fuchs für Absonderungsflächen, nicht für eigentliche Spaltungsrichtungen). Das rhomboëdrische Eisen schmelze bei niedrigerer Temperatur als das regulär-krystallisirte, welches letztere überhaupt vielleicht erst nach dem Uebergang in rhomboëdrisches schmelze; in dem Zustand, in welchem das Eisen sich schweifsen läfst, sei es amorph. Der Gehalt an Kohlenstoff

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 385. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 40. — (3) Compt. rend. XXXV, 961. — (4) Abhandlungen der k. bayer. Acad. d. Wissensch. II. Classe, VII, 1. Abth.; Dingl. pol. J. CXXIV, 346; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 257; Pogg. Ann. LXXXVI, 159; Pharm. Centr. 1852, 497; Phil. Mag. [4] V, 389.

Eisen. als Graphit in dem Roheisen disponire dieses, gleichfalls rhomboëdrische Krystallform anzunehmen. Der Stahl sei eine Legirung von rhomboëdrischem und regulärem Eisen; in dem gehärteten Stahl sei das erstere, in dem ungehärteten das letztere überwiegend.

H. L. Buff (1) hat einige Bemerkungen über das Stickstoffeisen mitgetheilt. Eisendraht in einem Strom von Ammoniakgas geglüht wurde spröde, krystallinisch, weifs, und nahm bis um 6 pC. an Gewicht zu; das spec. Gew. war nach der Behandlung 7,145, vor derselben 7,416; das Product bildete beim Erhitzen mit Natron-Kalk Ammoniak. Beim Glühen von Eisenchlorid in Ammoniakgas wurden Schuppen von metallischem, zähem Eisen erhalten, die 0,043 pC. Stickstoff enthielten. Mit Ammoniak gefälltes Eisenoxyd gab nach dem Reduciren in Ammoniakgas Eisen mit 0,079 pC. Stickstoff. Das aus ebensolchem Eisenoxyd durch Reduction in Kohlenoxydgas erhaltene Eisen enthielt 1,8 pC. Kohlenstoff; das so erhaltene, tief-schwarze, kohlehaltende Eisen wurde beim Glühen in Ammoniakgas grauweifs und enthielt nun 1,159 pC. Stickstoff. — Buff ist der Ansicht, dafs der Stickstoffgehalt des Eisens von dem Kohlenstoffgehalt desselben abhängig ist, ohne zu entscheiden, welcher Art die Verbindung des Eisens mit Kohlenstoff und Stickstoff ist.

Eisenoxyd-oxydul. In einer nur auszugsweise (2) bekannt gewordenen Abhandlung giebt J. Lefort an, durch Eingiefsen einer Lösung von gleichen Aequivalenten schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Eisenoxyd in überschüssiges siedendes Kali oder Natron erhalte man schwarzes Hydrat 2 (FeO, Fe_2O_3) + 3 HO. Das hierin enthaltene Oxydoxydul verändere sich an der Luft oder beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser nicht, und bilde mit Säuren eigenthümliche Salze;

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 375; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 192. — (2) Compt. rend. XXXIV, 488; J. pr. Chem. LVI, 280; Pharm. Centr. 1852, 343.

es löse sich in Säuren nur langsam, und die Lösungen können nur im leeren Raum über Schwefelsäure concentrirt werden, da die darin enthaltenen Salze schon bei 40° zersetzt werden. Die löslichen unter den Salzen des Oxydoxyduls seien schwer krystallinisch zu erhalten und bilden vor dem Festwerden einen Syrup. Er zählt eine Reihe Formeln für verschiedene Salze des Oxydoxyduls auf, hinsichtlich deren Begründung Nichts vorliegt; was er über die Reactionen der Lösungen dieses Oxydoxyduls angiebt, erweitert die bisherigen Kenntnisse über die Reactionen der s. g. Eisenoxydoxydulsalze, die sich im Allgemeinen wie bloſse Mischungen von Oxyd- und Oxydulsalzen verhalten, nicht. — Eine Lösung von 6 Aeq. schwefels. Eisenoxydul und 1 Aeq. schwefels. Eisenoxyd gebe bei dem Zusatz zu überschüssigem siedendem Kali oder Natron schwarzes Oxydoxydulhydrat von der Zusammensetzung 6 FeO, Fe_2O_3 + 4 HO, welches durch Säuren zu Oxydul und Oxyd zerlegt werde. Eisenoxydoxydul.

Einige Versuche über das Verhalten des phosphors. Eisenoxydoxyduls zu wässerigem Ammoniak hat Wittstein (1) beschrieben.

Käufliches unreines Eisenoxyd wurde von Wackenroder (2) untersucht. — Schönbein (3) beobachtete, daſs Lösungen von salzs., schwefels. oder salpeters. Eisenoxyd, die durch Verdünnen mit hinlänglich viel Wasser farblos gemacht waren, durch Zusatz wässeriger schwefliger Säure braunroth gefärbt wurden, welche Färbung in der Kälte langsam, in der Wärme schneller wieder verschwand (4); er glaubt diese Färbung als eine Reaction auf Eisenoxydsalze benutzen zu können. Diese Färbung werde durch einige Tropfen Schwefelsäure, Phosphorsäure, Salpetersäure, Arsensäure, Salzsäure sogleich zerstört, ferner durch Schüt- Eisenoxyd.

(1) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 34. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXI, 262; Pharm. Centr. 1852, 796. — (3) J. pr. Chem. LVI, 357. (4) Vgl. R. Phillips' frühere Beobachtung und L. Gmelin's Erklärung in des Letztern Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 188.

Eisenoxyd. teln mit Zink, Zinn und anderen fein zertheilten Metallen. Der schwefligen Säure ähnlich wirken auch arsenige Säure, Weinsäure, Citronsäure, Weingeist, Holzgeist, arabisches Gummi. — Salm-Horstmar (1) hat die schon von Mitscherlich (2) wahrgenommenen Verbindungen von Eisenoxyd mit Kali und mit Natron untersucht. Er erhielt sie durch Glühen von Eisenoxydhydrat mit kohlens. Kali oder kohlens. Natron und Entziehen des überschüssigen kohlens. Alkalis mittelst Chlorammoniumlösung als gelbe, leicht zersetzbare Massen, die namentlich durch die Einwirkung der meisten Flüssigkeiten zerlegt werden, aber mit Chlorammoniumlösung einige Zeit ohne sich zu zersetzen in Berührung sein können. Die Analyse der Kaliverbindung ergab das Sauerstoffverhältnifs für das Kali und das Eisenoxyd wie 1 zu 3,83, die der Natronverbindung das Verhältnifs des Sauerstoffs im Natron zu dem im Eisenoxyd wie 1 zu 4,78.

Scheerer (3) hat das Salz, welches bei dem freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Eisenalaun in hexagonalen Prismen sich ausscheidet (es bildete sich, ohne dafs Kali der Lösung von Eisenalaun zugesetzt wurde) und für welches bisher die Formel $2(KO, SO_3) + Fe_2O_3, 2\,SO_3 + 6\,HO$ angenommen wurde (4), durch R. Richter untersuchen lassen, welcher es nach dem Aequivalentgewichtsverhältnifs $12\,SO_3 : 3\,Fe_2O_3 : 5\,KO : 21\,HO$ zusammengesetzt fand. Scheerer betrachtet dieses Salz als $3(Fe_2O_3, SO_3) + 9\,(KO, SO_3) + 9\,HO$, worin 4 KO durch 12 HO isomorph ersetzt seien, indem er die Annahme der Lehre vom polymeren Isomorphismus, 3 HO können 1 MgO ersetzen, auch auf das Kali ausdehnt; die nach der letzteren Formel als Krystallisationswasser betrachteten 9 HO entweichen bei 100°. Für verschiedene Niederschläge, welche aus diesem Doppelsalz oder aus Eisenalaun entstehen können, sucht Scheerer

(1) J. pr. Chem. LV, 346 (vgl. daselbst LVI, 183). — (2) Lehrb. d. Chem. II, 4. Aufl., 271. — (3) Pogg. Ann. LXXXVII, 73. — (4) Vgl. L. Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 255.

rationelle Formeln gleichfalls durch die Annahme zu construiren, 3 HO können mit 1 KO gleichwerthig sein.

Kobalt. Mazade (1) giebt an, in dem Mineralwasser von Nérac in Frankreich sei Kobalt und Nickel enthalten.

Saint-Èvre (2) hat Mittheilungen über die schon im vorigen Jahresbericht (3) erwähnte glänzend gelbe Verbindung gemacht, welche er zuerst bei allmäligem Zusatz einer Lösung von salpetrigs. Kali zu einer sauren Lösung von salpeters. Kobaltoxydul erhielt, wo sich Stickoxyd und salpeters. Kali bilden und jene Verbindung sich krystallinisch abscheidet. Er fand jetzt, dafs sie sich auch bildet, wenn man aus salpeters. Kobaltoxydul mittelst Kali blaues basisches Salz fällt, dieses mit einem schwachen Ueberschufs von salpetrigs. Kali zusammenbringt, und mittelst einer Pipette Salpetersäure in einem dünnen Strahle zufliefsen läfst; es entwickelt sich Stickoxyd, salpeters. Kali bildet sich, und jene gelbe Verbindung entsteht. Sie läfst sich ferner so darstellen, dafs man salpeters. Kobaltoxydul mit einem schwachen Ueberschufs von Kali, bis zur Bildung von rosenrothem Kobaltoxydulhydrat, fällt, und Stickoxydgas zu dem Gemenge leitet. Den früheren Angaben über diese neutrale Verbindung fügt Saint-Èvre noch zu, dafs sie mikroscopische vierseitige Prismen mit Pyramidenflächen bildet; dafs sie aufser in Wasser auch in Alkohol und in Aether unlöslich ist; dafs sie durch Schwefelammonium unter Bildung von schwarzem Schwefelkobalt zersetzt wird; dafs sie beim Erhitzen orangegelb wird, Wasser und dann Dämpfe von Untersalpetersäure und von Salpetersäure ausgiebt, und einen Rückstand von Kobaltoxyd Co_2O_3 und

(1) Compt. rend. XXXIV, 479. — (2) Compt. rend. XXXV, 552; Instit. 1852, 334; Arch. ph. nat. XXI, 328; J. pr. Chem. LVIII, 185; Pharm. Centr. 1852, 893; Chem. Gaz. 1852, 424; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 177. — (3) Jahresber. f. 1851, 359. In Pogg. Ann. LXXXVIII, 496 wird darauf hingewiesen, dafs Fischer (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 384, wo salpetrigs. Kobaltoxydul-Kali statt salpeters. Kobaltoxydul-Kali zu lesen) bereits diese Verbindung erhalten habe.

Kobalt. salpetrigs. Kali läfst (beim Erhitzen in Stickgas oder Kohlensäure finden sich auch Stickoxydgas und Stickgas unter den gasförmigen Producten). Die Zusammensetzung bestimmte er jetzt zu 2 (N_2O_8, CoO, KO) + HO, und er betrachtet die Verbindung als Salpetersäure und salpetrige Säure enthaltend; ihre Bildung erläutert er durch das Schema CoO, NO_5 + 2 NO_5 + 4 (KO, NO_3) = 3 (KO, NO_3) + 2 NO_2 + (N_2O_8, CoO, KO). In der Malerei ist sie ihrer schönen Farbe und Unveränderlichkeit wegen anwendbar.

Fremy (1) hat Untersuchungen über das Kobalt veröffentlicht, welche hauptsächlich die durch Einwirkung von Ammoniak auf die Kobaltoxydulsalze entstehenden Verbindungen betreffen, über die schon früher (2) Genth, Claudet und Fremy selbst Erfahrungen mitgetheilt hatten; aufserdem hat er Versuche über einige Oxydationsstufen des Kobalts angestellt.

Für das aus Kobaltoxydulsalz durch überschüssiges fixes Alkali gefällte rosenfarbige Kobaltoxydulhydrat fand Fremy, dafs es stets noch etwas von der Säure des angewendeten Kobaltoxydulsalzes und aufserdem eine beträchtliche Menge von dem zur Fällung benutzten Alkali enthält; dieser letztere Umstand läfst die Bestimmung des Kobaltgehalts einer Verbindung durch Reduction dieses Niederschlags mittelst Wasserstoffgas unrichtig ausfallen, wie Fremy schon früher (3) angab. — Er fand ferner, Rammelsberg's Angaben bestätigend, dafs der beim Glühen von salpeters. Kobaltoxydul über der Weingeistlampe bleibende Rückstand die Zusammensetzung Co_3O_4 hat. Der aus einem Kobaltsalz mittelst überschüssigen Kalis kalt gefällte Niederschlag färbte sich bei monatelangem Verweilen in Sauerstoffgas unter Absorption des letz-

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 257; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 227. 289; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 81; Pharm. Centr. 1853, 161. 185; Chem. Gaz. 1853, 201; Ankündigung der Resultate Compt. rend. XXXIV, 198; Instit. 1852, 41; J. pr. Chem. LV, 460. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 360 ff. — (3) Jahresber. f. 1851, 637.

teren braun; im leeren Raum getrocknet ergab er dann die Zusammensetzung Co_3O_4, 7 HO (er enthielt auch etwas Kali). Das Oxyd Co_3O_4 löst sich in einigen schwachen Säuren, namentlich in Essigsäure, unter Bildung brauner, wenig beständiger Salze.

Bei der Zersetzung eines in einer sehr grofsen Menge Wasser gelösten Kobaltsalzes mittelst Ammoniak färbt sich die Flüssigkeit zuerst grün oder blau; dann entfärbt sie sich unter Ausscheidung von basischem Salz in Form eines grünen, in Säuren und in überschüssigem Ammoniak löslichen Niederschlags. — Werden die Kobaltsalze bei Abschlufs der Luft mit überschüssigem Ammoniak behandelt, so bilden sich Doppelverbindungen von Ammoniak und Kobaltoxydulsalzen, welche Fremy *Ammoniakobaltsalze* nennt. Wird ein in Ammoniak gelöstes Kobaltsalz dem Zutritt der Luft ausgesetzt, so bildet es unter Sauerstoffabsorption und brauner Färbung neue Salze, deren Basen die Elemente des Ammoniaks und einer höheren Oxydationsstufe des Kobalts, als das Kobaltoxydul ist, (Co_2O_3 oder CoO_2) in sich enthalten; Fremy nennt diese Salze im Allgemeinen *überoxydirte Ammoniakobaltsalze.* Verschiedene solche Salze, die sich durch die Zusammensetzung der Base unterscheiden, bilden sich hierbei, oft gleichzeitig; sie werden von Fremy als *Oxykobaltiaksalze*, *Luteokobaltiaksalze*, *Fuskobaltiaksalze* und *Roseokobaltiaksalze* bezeichnet.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakobaltsalze, welche durch Verbindung des Ammoniaks mit Kobaltoxydulsalzen entstehen, hatte schon H. Rose durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die gepulverten Kobaltsalze dargestellt; Fremy erhielt sie, zum Theil mit anderer Zusammensetzung, durch die Einwirkung von Ammoniak auf die Lösung eines Kobaltsalzes bei Abschlufs der Luft. Diese Salze sind oft krystallisirbar, und meist hell-rosenroth gefärbt; wässeriges Ammoniak löst sie ohne Zersetzung, reines Wasser zersetzt sie sogleich unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von unlöslichem basischem Salz (das basische Salz

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

ist, wenn bei Abschlufs der Luft und in ausgekochtem Wasser dargestellt, bläulich und enthält Kobaltoxydul; in lufthaltigem Wasser dargestellt ist es hingegen grünlich, und enthält es ein an Sauerstoff reicheres Oxyd, wahrscheinlich Co_3O_4). — Eine concentrirte Lösung von salpeters. Kobaltoxydul (das krystallisirte, im leeren Raum getrocknete Salz ergab die Zusammensetzung CoO, $NO_5 + 5$ HO) gab, bei Abschlufs der Luft mit überschüssigem Ammoniak versetzt, zuerst einen grünen oder blauen Niederschlag eines basischen Salzes, der sich später in überschüssigem Ammoniak wieder löste; die Flüssigkeit färbte sich dabei weinroth, und schied fast sogleich Krystalle von salpeters. Ammoniakobalt aus. Dieses Salz — mit Ammoniakflüssigkeit schnell abgewaschen (durch die Einwirkung von Sauerstoff wird es gebräunt), zwischen Fliefspapier und dann im leeren Raume getrocknet — ist rosenroth, geruchlos, hat die Zusammensetzung CoO, NO_5, 3 NH_3, 2 HO, und hinterläfst beim Erhitzen einen Rückstand von Co_3O_4. — Chlorkobalt giebt in derselben Weise eine rosenrothe Flüssigkeit, aus welcher sich allmälig kaum gefärbte octaëdrische Krystalle von der Zusammensetzung CoCl, 3 NH_3, HO abscheiden. — Eine entsprechende schwefels. Verbindung CoO, SO_3, 3 NH_3, welche H. Rose auf trockenem Wege dargestellt hatte, konnte Fremy auf nassem Wege im krystallisirten Zustande nicht erhalten.

Die *Oxykobaltiaksalze* bilden sich im Allgemeinen durch die Einwirkung der Luft auf die concentrirten Lösungen der Ammoniakobaltsalze; diese färben sich unter Sauerstoffabsorption braun und bedecken sich oft mit einer krystallinischen Schichte von Oxykobaltiaksalz, wenn dieses schwerlöslich ist. Die Oxykobaltiaksalze sind meistens wenig löslich in ammoniakalischer Flüssigkeit, olivenfarbig; sie zersetzen sich in heifsem (weniger rasch in kaltem) Wasser unter Aufbrausen und Entwickelung von reinem Sauerstoffgas, Freiwerden von Ammoniak und Ausscheidung von grünem basischem Salz, dessen Basis das Oxyd

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Co_3O_4 ist; letzteres Salz kann sich in der ammoniakalisch gewordenen Flüssigkeit unter brauner Färbung derselben auflösen. — Das salpeters. Oxykobaltiak, dessen Bildung in der angegebenen Weise schon L. Gmelin (1) wahrgenommen hatte, bildet kleine glänzende Prismen, die im feuchten Zustande glänzend braun, getrocknet (wohl durch oberflächliche Zersetzung) oft grün sind, löst sich in warmer ammoniakalischer Flüssigkeit und scheidet sich daraus in oft ziemlich grofsen Prismen ab; die Zusammensetzung der Krystalle ist 2 CoO_2, 2 NO_5, 5 NH_3, 2 HO. Dieses Salz ist zerfliefslich und zersetzt sich an feuchter Luft; auf 200° erhitzt zersetzt es sich mit einer Art Detonation, unter Entwickelung von Ammoniak, Wasser und röthlichen Dämpfen, und Zurücklassung eines schwarzen Rückstands von Co_3O_4. Mit Schwefelsäure bildet es unter Sauerstoffentwickelung schwefels. Kobaltoxydul und schwefels. Ammoniak; mit schwefliger Säure bildet es Schwefelsäure; aus Salzsäure entwickelt es Chlor; mit Schwefelwasserstoff entwickelt es Sauerstoff und bildet es Einfach-Schwefelkobalt; mit wässerigem Kali entwickelt es in der Kälte Sauerstoff unter Bildung einer braunen Flüssigkeit, die beim geringsten Erwärmen Ammoniak entwickelt und Kobaltoxyd Co_2O_3 ausscheidet. Oxalsäure wird durch dieses Salz nicht zu Kohlensäure; Alkohol und Aether wirken darauf nicht ein. — Das schwefels. Oxykobaltiak ist schwieriger zu erhalten; man darf das Ammoniak nur langsam mit dem schwefels. Kobaltoxydul verbinden, um Temperaturerhöhung möglichst zu vermeiden, und darf nur wenig Sauerstoff auf einmal auf die Lösung einwirken lassen. Bringt man Krystalle von schwefels. Kobaltoxydul in Ammoniakflüssigkeit, so lösen sie sich nur langsam, und wird dann das Gefäfs von Zeit zu Zeit geöffnet, um die darin enthaltene Luft durch frische zu ersetzen, so bedeckt sich die Oberfläche der Flüssigkeit mit ziemlich grofsen Prismen von

(1) Handb. d. Chem., 4. Aufl., III, 321.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

schwefels. Oxykobaltiak. Dieses Salz krystallisirt in olivenbraunen Prismen, welche nicht zerfliefslich zu sein scheinen, die Zusammensetzung 2 CoO_2, 2 SO_3, 5 NH_3, 3 HO besitzen, und sich gegen Reagentien wie das salpeters. Salz verhalten. — Das salzs. Oxykobaltiak liefs sich seiner Leichtlöslichkeit wegen auf die bei den vorhergehenden Salzen angewendete Weise nicht krystallisirt darstellen; aus der braunen Flüssigkeit, welche bei Einwirkung der Luft auf die Chlorverbindung des Ammoniakobalts entstand, schieden sich beim Sättigen mit Chlorammonium kleine gelbe Prismen aus, die in Berührung mit Wasser Sauerstoff entwickelten, aber nicht reines salzs. Oxykobaltiak waren.

Die *Luteokobaltiaksalze* bilden sich in verschiedener Weise: bei dem Aussetzen verdünnter Lösungen der Ammoniakobaltsalze an die Luft (die gröfsere Menge Wasser verhindert die Bildung von Oxykobaltiaksalzen); bei der Einwirkung von wenig Wasser auf krystallisirte Oxykobaltiaksalze, wo aus der entstehenden braunen Flüssigkeit sich nach einigen Tagen gelbe Krystalle ausscheiden; bei Behandlung der weiter unten besprochenen, durch Einwirkung von überschüssigem Sauerstoff auf Ammoniakobaltsalze entstehenden braunen Lösungen mit verdünnten Säuren; bei dem Kochen von Roseokobaltiaksalzen mit wässerigem Ammoniak. Die Luteokobaltiaksalze sind oft schön gelb, krystallisiren leicht, sind ziemlich beständig, widerstehen während einiger Zeit der Einwirkung des siedenden Wassers. Aus der wässerigen Lösung werden sie durch verdünnte Säuren krystallinisch gefällt. In der Kälte geben sie mit ätzenden, kohlens. und phosphors. Alkalien keinen Niederschlag; durch siedendes Kali werden sie unter Entwickelung von Ammoniak und Abscheidung von Kobaltoxydhydrat Co_2O_3, HO zersetzt. Beim Erhitzen entwickeln sie Ammoniak und lassen sie einen aus Kobaltoxyd Co_2O_3 und Kobaltsalz bestehenden Rückstand. — Salpeters. Luteokobaltiak stellte Fremy dar durch Aussetzen einer verdünnten Lösung von salpeters. Ammoniakobalt an die

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Luft, oder durch Zersetzung von salpeters. Oxykobaltiak mittelst Wasser, oder durch wiederholtes Decantiren der Flüssigkeiten, aus welchen sich zuerst salpeters. Oxykobaltiak ausscheidet (die zuerst sich bildenden Krystalle bestehen aus dem letzteren Salz; von dem zweiten Tage an krystallisirt damit gemengt auch salpeters. Luteokobaltiak, und die nach 3 bis 4 Tagen auskrystallisirende Substanz besteht fast nur aus dem letzteren). Das aus siedendem Wasser umkrystallisirte Salz (bei zu langer Einwirkung des siedenden Wassers tritt braune Färbung und Zersetzung ein) bildet kleine gelbe Tafeln von der Farbe des Musivgoldes und der Zusammensetzung Co_2O_3, 3 NO_5, 6 NH_3, die beim Erhitzen plötzlich und mit einer Art Detonation zersetzt werden. — Wird eine Flüssigkeit, welche concentrirt Krystalle von schwefels. Oxykobaltiak ausscheidet, verdünnt, so krystallisirt nach einigen Tagen schwefels. Luteokobaltiak aus; das letztere Salz bildet sich auch, wenn man eine ammoniakalische Lösung von schwefels. Oxykobaltiak mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und den entstehenden rothen krystallinischen Niederschlag mit Ammoniak behandelt; ferner auch bei dem Sieden von schwefels. Roseokobaltiak mit überschüssigem Ammoniak. Es ist schön orangegelb, löst sich wenig in kaltem, mehr in siedendem Wasser; seine Zusammensetzung ist Co_2O_3, 3 SO_3, 6 NH_3, 4 HO. Wirkt Baryt auf dieses Salz ein, so wird Luteokobaltiak frei, welches löslich, schön gelb und stark alkalisch reagirend ist, und sich erst beim Erhitzen unter Ammoniakentwickelung zersetzt. — Wird eine ammoniakalische Lösung von Chlorkobalt etwa einen Monat lang der Luft ausgesetzt, so bildet sich salzs. Luteokobaltiak in voluminösen, schön granatrothen Reguläroctaëdern, die ein gelbes Pulver geben; sicherer erhält man dieses Salz, indem man die der Einwirkung des Sauerstoffs ausgesetzt gewesene Lösung von ammoniakalischem Chlorkobalt in der Kälte mit überschüssiger Salzsäure oder mit Chlorammonium behandelt, wo es sich in kleinen gelben Krystallen

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

ausscheidet. Dieses Salz ist Co_2Cl_3, 6 NH_3; es löst sich langsam in kaltem Wasser und wird durch siedendes Wasser unter Ammoniakentwickelung und Ausscheidung von Kobaltoxyd Co_2O_3 zersetzt (1).

Die braune Färbung, welche eine der Luft ausgesetzte ammoniakalische Kobaltlösung bekanntlich annimmt, beruht nach Fremy auf der Bildung der Salze, welche er als *Fuskobaltiaksalze* bezeichnet; dieselben Salze bilden sich auch bei der Zersetzung der Oxykobaltiaksalze mittelst Wasser. Diese Salze sind sämmtlich unkrystallisirbar; sie können im festen Zustande erhalten werden, indem man sie aus ihren Lösungen durch Alkohol oder überschüssiges Ammoniak fällt. Sie werden beim Kochen langsam, rascher bei Zusatz von Alkalien, zersetzt, unter Entwickelung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxydhydrat; in der Kälte geben sie mit Kali und mit Natron keinen Niederschlag. — Salpeters. Fuskobaltiak erhielt Fremy, indem er salpeters. Ammoniakobaltsalz an der Luft verdunsten liefs, den trockenen Rückstand mit Wasser behandelte und die Lösung mittelst Alkohol fällte; und auch so, dafs er salpeters. Oxykobaltiak mit Wasser zersetzte und die bei Berührung mit der Luft sich bildende braune Flüssigkeit mittelst Alkohol fällte. Es ergab die Zusammensetzung 2 (Co_2O_3, NO_5), 5 NH_3, 4 HO; es zersetzt sich unter der Rothglühhitze mit einer Art Detonation. Ein Salz von ähnlichen Eigenschaften erhielt Fremy, als er eine Lö-

(1) Das von Fremy als salzs. Luteokobaltiak bezeichnete Salz wurde auch von Rogojski (Compt. rend. XXXIV, 186; Pharm. Centr. 1852, 270; J. pr. Chem. LV, 357; ausführlicher J. pr. Chem. LVI, 491) in orangegelben leichtlöslichen Prismen erhalten, von der Zusammensetzung Co_2Cl_3, 6 NH_3, welche Rogojski ClH, N_2H_4co schreibt (co = $^2/_3$ Co), wonach er die Verbindung als *salzs. Dikobaltinamin* benennt. Zersetzungen durch doppelte Wahlverwandtschaft liefsen ihn aus diesem Salze andere Salze des Dikobaltinamins darstellen; das salzs. Salz gab ihm mit Platinchlorid einen gelben Niederschlag, der sich in siedendem Wasser löst und in kleinen Prismen krystallisirt, und die Zusammensetzung $PtCl_2$ + ClH, N_2H_4co hat.

sung von salpeters. Ammoniakobaltsalz, welche 2 bis 3 Monate lang der Luft ausgesetzt gewesen war, mit salpeters. Ammoniak sättigte und zum Sieden erhitzte; der sich bildende braune körnige Niederschlag ergab die Zusammensetzung Co_2O_3, 2 NO_5, 4 NH_3, HO. — Leitet man Ammoniakgas in eine Lösung von schwefels. Kobaltoxydul, zu welcher zugleich der Sauerstoff der Luft zutreten kann, so färbt sich die Flüssigkeit intensiv braun, und wenn das Ammoniak in der Flüssigkeit überschüssig wird, scheidet sich schwefels. Fuskobaltiak als ein brauner harzartiger Körper ab; dasselbe Salz erhielt Fremy, indem er eine der Einwirkung der Luft während einiger Tage ausgesetzt gewesene Lösung von Ammoniakobaltsalz mittelst einiger Tropfen Alkohol fällte. Dieses Salz hat die Zusammensetzung Co_2O_3, 2 SO_3, 4 NH_3, 4 HO. — Die Ammoniakobalt-Chlorverbindung wird an der Luft braun, und giebt beim Verdunsten im leeren Raum einen zähen unkrystallisirbaren Rückstand von den Eigenschaften der Fuskobaltiaksalze. Im festen Zustand kann das Salz erhalten werden durch Fällung der braunen Flüssigkeit mittelst Alkohol; der im leeren Raum getrocknete Niederschlag hat die Zusammensetzung Co_2Cl_2O, 4 NH_3, 3 HO. Bei dem Kochen einer Lösung der Ammoniakobalt-Chlorverbindung, die 2 bis 3 Monate hindurch der Luft ausgesetzt gewesen war, mit Chlorammonium scheidet sich zuerst salzs. Roseokobaltiak aus, und bei fortgesetztem Kochen ein krystallinisches schwarzes Salz Co_3ClO_3, NH_3, 5 HO, welches Fremy als körniges salzs. Fuskobaltiak bezeichnet; die wässerige Lösung dieses Salzes giebt erst beim Kochen, nicht in der Kälte, mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag. Diese Chlorverbindungen lassen sich betrachten als bestehend aus Ammoniak und Oxyden des Kobalts, deren Sauerstoffgehalt theilweise durch Chlor vertreten ist. Fremy giebt an, dafs Salze mit der Basis Co_3O_4 existiren, und dafs er das essigs. Salz dieser Reihe erhalten habe, indem er die Oxydationsstufe des Kobalts, welche bei langsamer Einwirkung

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

des Sauerstoffs auf den blauen, bei unvollständiger Zersetzung eines Kobaltsalzes mittelst Kali sich bildenden Niederschlag entsteht, mit verdünnter Essigsäure behandelte. Ein diesem Salz entsprechendes chlorhaltiges essigs. Salz konnte er durch Einleiten von Chlorgas in gewöhnliches essigs. Kobalt erhalten; er erhielt so ein braungelbes Salz, dessen Basis Chlor enthält und wahrscheinlich dem Oxyd Co_3ClO_3 entspricht.

Die *Roseokobaltiaksalze* entstehen in sehr verschiedener Weise: durch die Einwirkung der Luft auf Ammoniakobaltsalze, wo sie sich indefs nur selten rein abscheiden; durch schwaches Ansäuren der der Luft ausgesetzt gewesenen Lösungen von Ammoniakobaltsalzen; sehr einfach dadurch, dafs man Lösungen von Ammoniakobaltsalzen, welche 2 bis 3 Tage lang der Luft ausgesetzt gewesen waren und Fuskobaltiaksalze enthalten, mit Ammoniaksalzen sieden läfst; endlich durch Zusammenbringen der Oxykobaltiaksalze mit siedenden Lösungen von Ammoniaksalzen. Die Roseokobaltiaksalze sind schön roth oder rosenfarbig, und krystallisiren theilweise leicht; sie lösen sich sehr wenig in kaltem, mehr in siedendem Wasser, welches letztere sie allmälig unter Entwickelung von Ammoniak und Fällung von Kobaltoxyd Co_2O_3 zersetzt. Phosphors. und kohlens. Alkalien geben mit diesen Salzen keinen Niederschlag; ätzende fixe Alkalien wirken auf die Salze erst beim Sieden ein; Säuren fällen die Salze aus ihren Lösungen krystallinisch. — Salpeters. Roseokobaltiak erhielt Fremy oft aus ammoniakalischen Lösungen von salpeters. Kobaltoxydul nach mehrtägigem Stehenlassen an der Luft und Concentriren im leeren Raum; ferner bei Behandlung des salpeters. Oxykobaltiaks mit Salpetersäure, wobei eine langsame Entwickelung von Sauerstoff vor sich geht; durch Kochen einer Lösung von salpeters. Ammoniakobaltsalz, die 3 bis 4 Tage lang der Luft ausgesetzt war, mit überschüssigem Ammoniak; endlich auch durch Zersetzung des salzs. Roseokobaltiaks mit salpeters. Silberoxyd. Das salpeters. Roseokobaltiak bildet

ein rothes Pulver oder kleine glänzende Krystalle; von der Zusammensetzung Co_2O_3, 3 NO_5, 5 NH_3. — Bleibt eine Lösung von schwefels. Ammoniakobaltsalz etwa einen Monat lang der Luft ausgesetzt, so scheiden sich manchmal, unter nicht genauer erkannten Umständen, weinrothe Krystalle ab. Sicherer erhält man das saure schwefels. Roseokobaltiak, indem man eine ammoniakalische Lösung von schwefels. Kobaltoxydul während einiger Tage an der Luft stehen läfst, und der dunkelbraunen Flüssigkeit tropfenweise concentrirte Schwefelsäure bis zu stark saurer Reaction zusetzt, wo sich sauer reagirende, mit rother Färbung in Wasser leicht lösliche, kleine glänzende Prismen ausscheiden, deren Zusammensetzung Co_2O_3, 5 SO_3, 5 NH_3, 5 HO ist. Läfst man dieses Salz mit wässerigem Ammoniak sieden, so zersetzt es sich, unter Bildung von schwefels. Luteokobaltiak, welches sich krystallinisch und schön gelb sogleich ausscheidet, und von neutralem schwefels. Roseokobaltiak, welches sich zuerst im überschüssigen Ammoniak löst, beim Entweichen des letzteren sich in schönen granatrothen Prismen ausscheidet, aber bei fortgesetztem Kochen zu schwefels. Luteokobaltiak zersetzt wird. Das neutrale schwefels. Roseokobaltiak bildet sich auch bei dem Verweilen von schwefels. Ammoniakobaltsalz an der Luft, oder wenn eine Lösung von saurem schwefels. Roseokobaltiak mit überschüssigem Ammoniak versetzt wird und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten überlassen bleibt; es scheidet sich dann aus in schönen durchsichtigen Krystallen (quadratischen Prismen, mit Pyramidenflächen zugespitzt, die auf die Prismenkanten aufgesetzt sind) von der Zusammensetzung Co_2O_3, 3 SO_3, 5 NH_3, 3 HO. Bei der Einwirkung von Barytwasser auf das schwefels. Salz wird das Roseokobaltiak frei; es ist rosenfarbig, stark alkalisch reagirend, und zersetzt sich beim Sieden unter Entwickelung von Ammoniak und Ausscheidung von Kobaltoxyd Co_2O_3. Läfst man die braune Flüssigkeit, die durch 2- bis 3tägige Einwirkung der atmosphärischen Luft auf die

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakalische Kobaltverbindungen.

Ammoniakobalt-Chlorverbindung entsteht, mit Chlorammonium sieden, so entwickelt sich Sauerstoff und salzs. Roseokobaltiak scheidet sich krystallinisch und rosenfarben aus. Das salzs. Fuskobaltiak giebt bei dem Kochen mit Chlorammonium salzs. Roseokobaltiak (Co_2Cl_2O, 4 NH_3 + NH_4Cl = HO + Co_2Cl_3, 5 NH_3); ebenso alle Oxykobaltiaksalze. Nach Fremy ist das salzs. Roseokobaltiak identisch mit den von Genth (1) und Claudet (2) erhaltenen Chlorverbindungen; er fand dafür die Zusammensetzung Co_2Cl_3, 5 NH_3, HO. Durch salpeters. Silberoxyd wird es erst beim Kochen vollständig zersetzt.

Fremy hebt noch besonders hervor, dafs aus dem Kobaltoxydul unter dem Einflufs des Ammoniaks die Oxydationsstufe CoO_2 entstehen kann. — Er zieht es zunächst vor, die beschriebenen Verbindungen als aus verschiedenen Kobaltsalzen und Ammoniak bestehend zu betrachten. Er erörtert, dafs diese Verbindungen wahrscheinlich sich denen der zusammengesetzten Platinbasen, der zusammengesetzten Ammoniake, worin Wasserstoff durch Metall vertreten ist, überhaupt anschliefsen mögen, verschiebt aber noch die genauere Darlegung, wie man die Constitution jener Verbindungen unter diesem Gesichtspunkte aufzufassen habe.

Nickel.

Laurent (3) fand den Chlorgehalt des krystallisirten wasserhaltigen Chlornickels entsprechend der Formel NiCl + 6 HO (bisher hatte man nach Proust's Analyse dafür NiCl + 9 HO angenommen). — Für die Verbindung von salpeters. und Nickeloxydul-Ammoniak hatte Erdmann die Zusammensetzung NH_4O, NO_5 + NH_3, NiO gefunden; Laurent (4) fand den Ammoniak- und Nickeloxydulgehalt der Krystalle entsprechend der Formel NiO, NO_5 + 2 NH_3 + 2 HO, also 1 Aeq. Wasser mehr als Erdmann; die von Erdmann gefundene Zusammensetzung kommt nach Laurent der über Schwefelsäure verwitterten Verbindung zu.

(1) Jahresber. f. 1851, 360 f. — (2) Daselbst, 361 f. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 354. — (4) Daselbst, 352.

Kupfer. Wird wenig Lösung von schwefels. Kupferoxyd zu concentrirter Lösung von kohlens. Natron getröpfelt, so löst sich, wie Gentele (1) beobachtete, der zuerst entstehende Niederschlag wieder auf, entsteht aber wieder bei Zusatz von mehr Kupferlösung. Der Niederschlag wird nach einigen Tagen zu einem groben Pulver von Krystallen $CuO, CO_2 + NaO, CO_2 + 3 HO$, dem schon von Deville (2) und Struve (3) untersuchten Doppelsalz.

Quecksilber. Meier (4) schliefst aus seinen Beobachtungen, die grauschwarze pulverige Substanz, welche mit fremden Metallen verunreinigtes Quecksilber auf der Oberfläche absondert, bestehe aus den Amalgamen dieser Metalle und vielem adhärirendem Quecksilber.

Horsford (5) hat die Versuche und Beobachtungen von Daniell (6), dafs mehrere in Quecksilber getauchte Metalle darin zu krystallisirten Amalgamen werden, und von Henry (7), dafs Quecksilber durch einen hineingetauchten heberförmig gebogenen Bleistab hindurchdringt und abfliefst, wiederholt. Er stellte theils gerade, theils heberförmig gebogene Metallstäbe in Quecksilber, und fand Folgendes. Das spec. Gew. des Bleis ist gröfser, wenn es sich mit Quecksilber beladen hat; Quecksilber steigt schneller und höher in gegossenem als in gezogenem Blei; die Geschwindigkeit, mit welcher es in einem vertikalen Stab aufsteigt, nimmt mit der Höhe des Stabs ab; die Schwerkraft läfst das Quecksilber sich in Bleistäben schneller von oben nach unten, als umgekehrt, verbreiten; das durch einen heberförmig gebogenen Bleistab abtropfende Quecksilber ist bleihaltig; das Quecksilber fliefst durch den inneren Theil des Stabes; wenn nach dem Durchgehen einer ge-

(1) Aus Oefvers. af Akad. Förhandl. 1851, 259 in J. pr. Chem. LVI, 318. — (2) Jahresber. f. 1851, 311. — (3) Daselbst, 368. — (4) N. Repert. Pharm. I, 1. — (5) Sill. Am. J. [2] XIII, 305; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 374; Pharm. Centr. 1852, 759. — (6) Journ. of the Royal Institution I, 1. — (7) Bibliothèque universelle de Genève, nouvelle série, XXIX, 175; Pogg. Ann. LII, 187.

Quecksilber. wissen Menge Quecksilber durch einen heberförmigen Bleistab dieses Quecksilber zurückgegossen wird, erreicht die nun hindurchgehende Menge ihr Maximum; die Menge des Quecksilbers, welche durch einen heberförmigen Bleistab geht, ist abhängig von der Fläche des Bleis, die mit dem Quecksilber in Berührung ist; bei dem Ausfliefsen des Quecksilbers durch heberförmig gebogene Bleistäbe ist, wie bei geraden Stäben, hauptsächlich die gröfsere Länge der Stäbe das gröfsere Hindernifs; das Quecksilber fliefst auch, wenn es mit Blei gesättigt ist, durch Bleistäbe; ein mit Quecksilber gesättigter Bleistab ist sehr zerbrechlich; er enthielt dann auf 96,45 Blei 3,55 Quecksilber, von welchen 3,55 pC. Quecksilber im Verlauf von 7 Monaten 2,75 an der Luft verdunsteten, wobei sich die Oberfläche des Stabs mit krystallinischem Amalgam überzog und der Stab zuletzt seine ursprüngliche Textur fast ganz wiedererlangte; ist der Bleistab lange mit Quecksilber in Berührung, so nimmt er krystallinische Textur an und er bricht auf, und die Bewegung des Quecksilbers durch den Stab hindurch findet dann nicht mehr statt; das von dem Blei abtropfende flüssige Amalgam enthält 2,52 pC. Blei. — Das spec. Gew. des Zinns wächst bei dem Sättigen desselben mit Quecksilber, die mit Quecksilber gesättigte Stange zeigt bald zahlreiche Sprünge, gebildet durch krystallisirtes Zinnamalgam von noch gröfserem spec. Gew. und der Zusammensetzung $HgSn_8$, welches an der Luft kein Quecksilber verliert; die Geschwindigkeit, mit welcher Quecksilber durch Zinn hindurchgeht, ist anfangs geringer als beim Blei, aber sie ist gleichförmig; das Durchfliefsen von Quecksilber durch eine heberförmig gebogene Zinnstange wird bald durch das Krystallisiren und Zerbrechen der letzteren unterbrochen; das flüssige Amalgam enthält 1,55 pC. Zinn. — Quecksilber durchdringt Silber und Gold, doch nur langsam; es durchdringt Zink und Cadmium, löst sie aber dabei auf. Eisen, Platin, Palladium und Messing werden bei gewöhnlicher Temperatur von Quecksilber nicht durchdrungen.

Chlorquecksilber.

Schabus (1) hat die Form von Krystallen von Quecksilberchlorür (Calomel) untersucht, welche bei der Gewinnung von Quecksilber aus quecksilberhaltigem Fahlerz sublimirten, und im Wesentlichen Brooke's frühere Bestimmung bestätigt. Schabus beobachtete die Formen P, ∞P∞, ∞P, 0P, P∞; für P fand er die Hauptaxe = 1,73555, P : P in den Endkanten = 98°11′, in den Seitenkanten = 135°40′; Zwillinge zeigten sich, deren Zusammensetzungsfläche parallel P∞.

Schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds.

Péan de Saint-Gilles (2) hat mehrere schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds untersucht. — Rammelsberg hatte angegeben, bei der Einwirkung schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd bis zur weifsen Färbung des letzteren sei schwefels. Quecksilberoxydul in der Flüssigkeit enthalten, das entstehende weifse Salz aber enthalte Quecksilberoxydul und schweflige Säure in dem Aequivalentgewichtsverhältnifs 2 : 3 oder 3:4. Nach Péan de Saint-Gilles enthält die durch Einwirkung von schwefliger Säure auf in Wasser suspendirtes Quecksilberoxyd gebildete und nach der weifsen Färbung des letzteren sogleich abfiltrirte Flüssigkeit weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul, läfst aber nach wenigen Augenblicken ein Gemenge von schwefels. Quecksilberoxydul und schwefligs. Quecksilberoxyd als weifsen Niederschlag fallen. — Quecksilberoxydsalze werden durch concentrirte Lösungen von schwefligs. Alkalien (namentlich den leichtlöslicheren, wie schwefligs. Natron oder Ammoniak) reducirt, unter Bildung von basischen Oxydulsalzen, dann von metallischem Quecksilber, und selten von Schwefelquecksilber; die Flüssigkeit enthält dann freie schweflige Säure. Durch verdünnte Lösungen der schwefligs. Alkalien werden die Quecksilberoxydsalze, wenn sie neutral oder basisch sind und im festen Zustand oder in concentrirter Lösung angewendet werden, in der Kälte

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 389. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 80; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 905; Instit. 1852, 190; J. pharm. [3] XXIII, 45; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 264; J. pr. Chem. LVII, 109.

Schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds.

nicht oder nur sehr langsam reducirt; bei dem Kochen wird, unter Entwickelung von schwefliger Säure, reducirtes Metall ausgeschieden. Die dem Oxyd entsprechenden Quecksilberhaloïdsalze werden in der Kälte weder durch concentrirte noch durch verdünnte Lösungen der schwefligs. Alkalien reducirt, sondern es bilden sich Doppelsalze von grofser Beständigkeit; auch bei dem Kochen tritt die Reduction nur unter besonderen Umständen ein, und geht dann nur bis zur Bildung einer dem Oxydul entsprechenden Haloïdverbindung.

Festes schwefligs. Quecksilberoxyd, welches von schwefels. Quecksilberoxydul rein ist, erhält man durch Zusatz einer verdünnten Auflösung von schwefligs. Alkali zu einer syrupdicken, von überschüssiger Säure freien Lösung von salpeters. Quecksilberoxyd. Die Zusammensetzung des sich bildenden weifsen, schweren, käsigen Niederschlags schwankt zwischen HgO, SO_2 und $2 HgO, SO_2$, je nachdem das angewendete salpeters. Quecksilberoxyd mehr HgO, NO_5 oder mehr $2 HgO, NO_5$ enthielt; die Schwierigkeit der Reindarstellung der letzteren Salze ist eine der Ursachen, wefshalb jene schwefligs. Salze schwierig rein zu erhalten sind, die sich übrigens auch leicht zersetzen. Das Salz HgO, SO_2 ist besonders leicht zersetzbar; beim Kochen mit Wasser wird es zu einem Gemenge von schwefels. Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. Das Salz $2 HgO, SO_2$ liefs sich fast rein erhalten; bei geringer Erwärmung des trockenen Salzes oder beim Kochen des feuchten Salzes mit Wasser wird es zu dem mit ihm metameren schwefels. Quecksilberoxydul ($2 HgO, SO_2 = Hg_2O, SO_3$). — Andere Quecksilberoxydsalze, als das salpeters., scheinen unter denselben Umständen nicht schwefligs. Quecksilberoxyd zu bilden; sie werden durch schwefligs. Alkalien reducirt oder aufgelöst.

Mit den dem Oxyd entsprechenden Haloïdverbindungen des Quecksilbers bilden die schwefligs. Alkalien verschiedene Doppelsalze, bald Verbindungen aus zwei schwefligs.

Salzen unter gleichzeitiger Bildung eines Haloïd-Doppelsalzes, bald Verbindungen aus schwefligs. Alkali und dem angewendeten Quecksilberhaloïdsalz. Erstere Verbindungen bilden sich auch bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf eine Lösung von schwefligs. Kali oder Natron, wo sich das Oxyd löst und die Hälfte des Alkalis frei wird. Bei Einwirkung von schwefligs. Alkali auf Quecksilberchlorür bildet sich, unter Abscheidung von metallischem Quecksilber, ein Doppelsalz, welches Quecksilberoxyd und Alkali enthält. Schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds.

Diese schwefligs. Doppelsalze sind löslich in Wasser; sie zersetzen sich bei dem Kochen der Lösung plötzlich unter Entwickelung von schwefliger Säure und Ausscheidung von weifsem schwefels. Quecksilberoxydul, das sich rasch schwärzt und fein zertheiltes Quecksilber hinterläfst ($2 [HgO, SO_2 + KO, SO_2] = Hg_2O, SO_3 + KO, SO_2 + KO, 2 SO_2 = 2 Hg + 2 [KO, SO_3] + 2 SO_2$). Bei Gegenwart eines löslichen, durch schweflige Säure oder schwefligs. Salze nicht reducirbaren Chlormetalls zersetzen sich die Doppelsalze bei dem Kochen nicht und die Flüssigkeit läfst sich bis auf das halbe Volum eindampfen, ohne dafs sie etwas ausscheidet oder sauer reagirt; nach dem Erkalten der Flüssigkeit krystallisirt das Doppelsalz unverändert wieder aus, und die Wirkung des Chlormetalls beruht somit nicht darauf, dafs dieses selbst in chemische Verbindung eingeht. — Eine Mischung von 2 Aeq. schwefligs. Kali und 1 Aeq. Quecksilberchlorid zeigt das eben angegebene Verhalten, und die Flüssigkeit verändert sich bei dem Kochen nicht ($HgCl + 2 [KO, SO_2] + HO = [HgO, SO_2 + KO, SO_2 + HO] + KCl$); bei dem Kochen einer Mischung in den umgekehrten Verhältnissen (oder der vorhergehenden Mischung nach Zusatz von mehr Quecksilberchlorid) scheidet sich aber sogleich Quecksilberchlorür aus ($2 HgCl + KO, SO_2 + HO = Hg_2Cl + KO, SO_3 + ClH$). Dem Quecksilberchlorid entsprechend verhält sich das Quecksilberjodid. Schwefligs. Kali und schwefligs. Natron scheinen in keinem Verhältnifs, und selbst nicht bei dem Kochen,

Schwefligs. Verbindungen des Quecksilberoxyds.

auf Cyanquecksilber einzuwirken; schwefligs. Ammoniak bewirkt die Bildung eines in langen zerbrechlichen farblosen Nadeln krystallisirenden Cyandoppelsalzes von Quecksilber und Ammonium, und eines gleichzeitig entstehenden, schweflige Säure enthaltenden, sehr leicht löslichen Doppelsalzes, dessen Reindarstellung nicht gelang.

Genauer untersuchte Péan de Saint-Gilles folgende Doppelsalze. — Schwefligs. Kali und schwefligs. Quecksilberoxyd scheinen sich nur nach Einem Verhältnifs zu verbinden; aus der Mischung gesättigter Lösungen von schwefligs. Kali und Quecksilberchlorid scheiden sich bald kleine weifse bündelartig gruppirte Nadeln ab, die in kaltem Wasser wenig löslich sind, neutral reagiren und die Zusammensetzung $HgO, SO_2 + KO, SO_2 + HO$ haben (1). — Auf Zusatz von Quecksilberchlorid zu überschüssigem schwefligs. Natron und Abdampfen der Flüssigkeit erhält man kleine rhombische Tafeln von der Zusammensetzung $HgO, SO_2 + NaO, SO_2 + HO$, deren Lösung neutral reagirt und durch Jodkalium nicht gefällt wird. — Bei Anwendung heifs gesättigter Lösungen von schwefligs. Natron und überschüssigem Quecksilberchlorid scheidet sich etwas Quecksilberchlorür ab, und bei dem Erkalten der filtrirten Flüssigkeit wird eine compacte, aus undeutlichen Nadeln bestehende Masse ausgeschieden, von der Zusammensetzung $2 (HgO, SO_2) + NaO, SO_2 + HO$; dieses Doppelsalz ist leichter löslich als das vorhergehende, seine Lösung reagirt alkalisch und Jodkalium fällt daraus die Hälfte des Quecksilbergehalts; Kali wirkt auf dieses Doppelsalz wie auf die andern schwefligs. Doppelsalze in der Kälte nicht ein; fällt aber bei dem Erhitzen den vierten Theil des darin enthaltenen Quecksilbergehalts. — Aus der Mischung der Lösungen von schwefligs. Ammoniak und Quecksilberchlorid krystallisirt in perlmutterartigen Blättchen ein Doppelsalz $2 (NH_4O, SO_2) + 3 HgCl$; am reichlichsten scheidet es

(1) Ueber ein ähnliches Ammoniakdoppelsalz vgl. S. 420.

sich ab bei Zusatz einer heifs gesättigten Lösung von Quecksilberchlorid zu einer kalten Lösung von schwefligs. Ammoniak; in Wasser bis zum Sieden erhitzt entwickelt es schweflige Säure und scheidet es Quecksilberchlorür ab.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Verbindungen desselben.

Hirzel (1) hat Untersuchungen angestellt über die Einwirkung des Quecksilberoxydes auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen. — Zur Darstellung des bei Einwirkung von Quecksilberoxyd auf *trockenes Ammoniakgas* sich bildenden Stickstoffquecksilbers empfiehlt er, das Quecksilberoxyd (auch für die folgenden Versuche stets aus Quecksilberchlorid mittelst überschüssigen Kalis gefällt) bei höchstens 40 bis 50° getrocknet anzuwenden, welches dann in trockenem Ammoniakgas auf höchstens 100° erwärmt zu Stickstoffquecksilber wird; bei höherer Temperatur getrocknetes Oxyd ist dichter und wird durch Ammoniak selbst bei 150° nicht verändert. Für das Stickstoffquecksilber bestätigte Hirzel die Zusammensetzung Hg_3N und die meisten der von Plantamour (2) dafür angegebenen Eigenschaften. Hirzel fand noch, dafs das Stickstoffquecksilber durch Licht und die Feuchtigkeit der Luft allmälig zersetzt wird; in Berührung mit Wasser wird es bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden zu einem weifsen Pulver; durch concentrirte Kalilösung wird es in der Kälte langsam, beim Kochen rascher zu einem gelben Pulver, durch wässeriges Ammoniak langsam zu einem gelblich-weifsen, durch wässeriges kohlens. Ammoniak unter Wärmeentwickelung zu einem erst gelben, dann weifsen Pulver; durch concentrirte Salpetersäure wird es gelb und dann weifs gefärbt, ohne dafs Quecksilber in Lösung geht; durch verdünnte Salpetersäure wird es zu einem weifsen Pulver, so dafs man es von beigemengtem Quecksilber oder Quecksilberoxydul nicht mittelst ver-

(1) Ueber die Einwirkung des Quecksilberoxyds auf das Ammoniak und die Ammoniakverbindungen, Leipzig 1852; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 258. — (2) Ann. Ch. Pharm. XL, 115; Berzelius' Jahresber. XXI, 90.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Verbindungen desselben.

dünnter Salpetersäure befreien kann; concentrirte Salzsäure zischt in Berührung mit Stickstoffquecksilber, welches dabei unter Wärmeentwickelung zu einem weifsen, beim Erwärmen vollständig löslichen Pulver wird. — Fein zertheiltes Quecksilberoxyd, in einem Kolben mit *wässerigem Ammoniak* gekocht, wird weifslich-gelb und zuletzt zu der schon von Millon (1) erhaltenen Verbindung $NH_3 + 4\,HgO = Hg_3N + HgO + 3\,HO$, welche letztere Formel Hirzel für wahrscheinlicher hält; diese Verbindung ist nach dem Letzteren bei 60° getrocknet braun, zersetzt sich beim Erhitzen ohne Explosion, aber mit eigenthümlichem Zischen, wird an der Luft allmälig und unter Kohlensäureabsorption zu einem weifsen Pulver. — Bei wiederholter Einwirkung einer Lösung von *salpeters. Ammoniak* auf Quecksilberoxyd bei Siedehitze wird dieses zu einer weifsen Substanz, nach dem Auswaschen mit siedendem Wasser $Hg_3N + 2\,(3\,HgO, NO_5) = (Hg_3N + 2\,HgO) + 2\,(2\,HgO, NO_5)$. — Durch Einwirkung einer kochenden Lösung von *phosphors. Ammoniak* $2\,NH_4O, HO, PO_5$ auf Quecksilberoxyd wird dieses zu einer weifsen Verbindung $Hg_3N + 3\,HgO, PO_5 + 2\,HO = (Hg_3N + HgO + 2\,HO) + 2\,HgO, PO_5$, welche nicht beim Kochen mit Kali, wohl aber mit Jodkalium oder Schwefelkalium Ammoniak entwickelt. — Kochendes wässeriges *arsens. Ammoniak* $NH_4O, 2\,HO, AsO_5$ verwandelt das Quecksilberoxyd in eine weifse Verbindung $Hg_3N + HgO, AsO_5 + 2\,HO$. — *Schwefels. Ammoniak* verwandelt das Oxyd unter lebhafter Einwirkung in Ammoniak-Turbith $Hg_3N + HgO, SO_3 + 2\,HO$. — In einer kalten concentrirten Lösung von saurem *schwefligs. Ammoniak* wird das Quecksilberoxyd theils gelöst, theils zu einem weifsen Pulver; die siedend mit Oxyd gesättigte und filtrirte Flüssigkeit giebt in gelinder Wärme verdunstet grofse wasserhelle weiche Krystalltafeln $NH_4O, SO_2 + HgO, SO_2$, die sich am Lichte rasch unter Ausscheidung von Quecksilberkü-

(1) Ann. ch. phys. [3] XVIII, 333; Berzelius' Jahresber. XXVII, 114.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Verbindungen desselben.

gelchen, in verschlossenen Gefäfsen langsam zersetzen, in wässeriger Lösung in der Kälte allmälig unter Bildung eines grauschwarzen Niederschlags, beim Kochen plötzlich unter Entwickelung von schwefliger Säure, Ausscheidung von metallischem Quecksilber und Bildung von schwefels. Ammoniak zersetzt werden, und deren Lösung mit Kali einen weifsen Niederschlag $Hg_3N + 2 (HgO, SO_2) + 2 HO$ giebt. — Eine Lösung von saurem *chroms. Ammoniak* wirkt in der Kälte auf Quecksilberoxyd nicht ein; beim Kochen verwandelt sie es in eine orangerothe Verbindung ($Hg_3N + HgO + 2 HO) + 4 (HgO, CrO_3$), welche beim Kochen mit Kali kein Ammoniak entwickelt, beim Kochen mit wässerigem Jodkalium oder Schwefelkalium allen Stickstoff als Ammoniak ausscheidet, und mit Ammoniak übergossen zu einer citrongelben Verbindung $Hg_3N + HgO, CrO_3 + 2 HO$ wird. — Mit Wasser angeriebenes Quecksilberoxyd giebt mit überschüssigem *kohlens. Ammoniak* eine Zeit lang gekocht eine unlösliche, nach dem Trocknen gelblich-weifse Verbindung $2 (Hg_3N + HgO, CO_2 + 2 HO) + HO$, die sich am Lichte grau färbt, und sich gegen Kali, Jodkalium und Schwefelkalium wie die vorhergehende verhält. Mit kaltem überschüssigem wässerigem kohlens. Ammoniak giebt das Quecksilberoxyd eine weifse pulverige Verbindung $Hg_3N + HgO, CO_2 + 3 HO$, die sich am Lichte unter grauer Färbung schnell zersetzt. — Eine concentrirte Lösung von *oxals. Ammoniak* verwandelt Quecksilberoxyd schon in der Kälte in eine lockere weifse Verbindung $Hg_3N + HgO, C_2O_3 + 2 HO$, die sich bei Siedehitze schneller bildet, aber dann bald zersetzt und grau wird. — Die durch Einwirkung von *essigs. Ammoniak* auf Quecksilberoxyd entstehende (1) krystallisirte Verbindung $NH_3, HgO, HO, C_4H_3O_3$ hinterläfst bei 100°, unter Gewichtsverminderung um 30 bis 31 pC., ein gelblich-weifses Pulver $4 HgO + NH_4O, C_4H_3O_3 = Hg_3N + HgO, C_4H_3O_3 + 4 HO$. — Eine concentrirte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 437.

Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Ammoniak und Verbindungen desselben.

Lösung von neutralem *weins. Ammoniak* verändert Quecksilberoxyd in der Kälte nicht; in der Hitze bildet sie damit eine dickflüssige Lösung, welche eingedampft nach langem Stehen durchsichtige Krystallnadeln giebt, die nicht frei von Mutterlauge zu erhalten waren; die dickflüssige Lösung giebt mit Wasser einen weifsen Niederschlag NH_4O, 3 HgO, $C_4H_2O_5$ = Hg_3N, 4 HO, $C_4H_2O_5$. — Für noch mehrere andere Ammoniaksalze hat Hirzel das Verhalten gegen Quecksilberoxyd qualitativ untersucht.

Hirzel spricht sich bestimmt für die schon von Rammelsberg (1) angedeutete Ansicht aus, derartige Verbindungen als Stickstoffquecksilber-Verbindungen zu betrachten, und nicht als Amid-Verbindungen. Bei der Einwirkung von wässerigem Ammoniak oder Ammoniaksalzen treten nach Hirzel stets 3 HgO mit 1 NH_3 in Wechselwirkung, unter Bildung von 1 Hg_3N und 3 HO; das entstandene Stickstoffquecksilber vereinige sich mit verschiedenen Mengen Quecksilberoxyd zu eigenthümlichen, 2 Aeq. Constitutionswasser enthaltenden Basen, von welchen er die eine, HgO (Hg_3N, 2 HO), als *Monoxymercurazotin*, die andere, 3 HgO (Hg_3N, 2 HO) als *Trioxymercurazotin* bezeichnet.

Silber.

C. Brunner (2) empfiehlt zur galvanischen Zersetzung des Chlorsilbers, dasselbe in eine auf der äufseren Fläche, bis auf eine kreisrunde Fläche von 1 bis 2 Zoll Durchmesser am Boden, mit Wachs überzogene Schale von Silber, Platin oder Kupfer zu bringen, diese in eine gröfsere irdene Schale auf eine Scheibe amalgamirten Zinks zu setzen, so dafs sich jene freigelassene metallische Fläche und das Zink berühren, mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser einzugiefsen bis die Metallschale ganz davon bedeckt ist, nach Zersetzung des Chlorsilbers (die bei richtigem Verhältnifs der Schwefelsäure und der an-

(1) Pogg. Ann. LV, 85. — (2) Mitth. d. Berner naturf. Gesellsch. Nr. 224; Pogg. Ann. LXXXV, 462; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 280; J. pr. Chem. LVI, 253; Phil. Mag. [4] IV, 78.

gewendeten Zinkplatte in 24 bis 48 Stunden vollendet ist) das Silber mit Wasser auszuwaschen, und einen etwaigen Rückhalt an Chlorsilber mittelst verdünnten Ammoniaks auszuziehen. — Eine ganz ähnliche Vorrichtung zu demselben Zwecke beschrieb Wandesleben (1). Silber.

Die Absorption von Sauerstoff durch das bei Luftzutritt geschmolzene Silber läfst sich nach Levol (2) einfach so nachweisen, dafs man demselben geschmolzenes Gold (wenigstens das gleiche Gewicht) zusetzt, wo der absorbirte Sauerstoff unter stürmischem Aufbrausen entwickelt wird.

Das spec. Gew. des kohlens. Silberoxyds fand Kremers (3) = 6,0 bei 17°,5.

Mahla (4) hat das Silberhyperoxyd untersucht, welches nach Ritter's (5) Entdeckung bei der Zerlegung von wässerigem salpeters. Silberoxyd durch galvanische Electricität an dem positiven Polende sich ausscheidet. Grotthufs (6) hatte beobachtet, dafs dasselbe sich in Ammoniak unter Entwickelung von Stickgas löst; Fischer (7), dafs es sich ohne Sauerstoffentwickelung in Salpetersäure mit brauner Färbung löst, und dafs es beim Erhitzen eine Art von Verpuffung zeigt. Wallquist (8) glaubte, für es die Zusammensetzung AgO_2 gefunden zu haben; Fischer (9) zeigte, dafs es auf die obige Art dargestellt stets auch Salpetersäure und Wasser enthält. — Mahla bereitete das Silberhyperoxyd durch Electrolyse einer Lösung von reinem salpeters. Silberoxyd durch den von 2 Grove'schen Silberhyperoxyd.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 102. — (2) Compt. rend. XXXV, 63; Instit. 1852, 223; J. pharm. [3] XXII, 290; Pogg. Ann. LXXXVII, 320. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 43. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 289; Jahrb. pr. Pharm. XXV, 205; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 385; J. pr. Chem. LVIII, 57; Chem. Gaz. 1852, 261; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 229. — (5) Gehlen's n. allg. Journ. d. Chem. III, 561. — (6) Schweigger's Journ. f. Chem. XXVIII, 324. — (7) Kastner's Archiv XVI, 215. — (8) J. pr. Chem. XXXI, 179; Berzelius' Jahresber. XXIV, 145. — (9) J. pr. Chem. XXXII, 108; XXXIII, 237; Berzelius' Jahresber. XXV, 186.

Silberhyperoxyd.

Elementen hervorgebrachten Strom; um eine Vermischung des am positiven Pole sich abscheidenden Hyperoxyds mit dem am negativen sich abscheidenden metallischen Silber zu verhindern, stellte er in die Schale mit der Silberlösung eine ganz eingetauchte kleinere Schale, und liefs den negativen Pol in die äufsere, den positiven in die in der kleineren Schale enthaltene Flüssigkeit tauchen (die Polenden bestanden aus Platindraht). Das Silberhyperoxyd bildet sich rasch und in schönen Krystallen; Sauerstoffentwickelung zeigt sich erst, wenn in der Flüssigkeit viele Säure frei geworden ist. Das Silberhyperoxyd scheidet sich ab in Form anscheinend regulär-octaëdrischer Krystalle, die oft in paralleler Stellung zu schmalen Prismen gruppirt sind. Die Krystalle sind grauschwarz, metallglänzend, sehr spröde, von 5,474 spec. Gew.; sie enthalten salpeters. Silberoxyd, welches sich durch Auswaschen nicht vollständig entfernen läfst (als die gepulverten Krystalle anhaltend durch Decantiren mit Wasser ausgewaschen wurden, nahm dieses, doch in abnehmender Menge, salpeters. Silberoxyd auf, und gleichzeitig war eine schwache Sauerstoffentwickelung wahrnehmbar). Bei 110° entwickeln die Krystalle, unter einer Art schwacher Verpuffung, reines Sauerstoffgas, und hinterlassen sie einen Rückstand von Silberoxyd und salpeters. Silberoxyd, welches letztere nun durch Wasser ausziehbar ist. Durch Schwefelsäure werden sie unter Sauerstoffentwickelung zu gewöhnlichem Silberoxydsalz; mit farbloser concentrirter Salpetersäure bilden sie eine portweinrothe Lösung, die beim Erhitzen Sauerstoff entwickelt und dann gewöhnliches Oxydsalz enthält; dieselbe Umwandlung, ohne Sauerstoffentwickelung, bewirkt Salpetersäure, welche salpetrige Säure enthält. Bei gelindem Erwärmen des Hyperoxyds mit wässeriger Oxalsäure wird es, unter lebhafter Kohlensäureentwickelung, zu weifsem oxals. Salz; mit Salzsäure unter Chlorentwickelung zu weifsem Chlorsilber; von Ammoniak wird es unter heftiger Entwickelung von Stickgas gelöst; durch Wasserstoffgas in der Kälte

nicht verändert, beim gelindesten Erhitzen unter schwacher Explosion auf einmal reducirt; in Wasserstoffhyperoxyd unter heftiger Sauerstoffentwickelung zu metallischem Silber. Mahla fand in dem bei 35° oder über Schwefelsäure getrockneten Hyperoxyd 81,18 pC. Silber, 16,03 Sauerstoff, 1,76 Stickstoff, 1,17 Wasser; er schwankt zwischen den Formeln 5 AgO_2 + AgO, NO_5 + HO oder 6 AgO_2, NO_5 (wo das Wasser als mechanisch eingeschlossenes zu betrachten wäre) oder 6 AgO_2, NO_4, HO, läfst es aber auch unentschieden, ob der Gehalt an Salpetersäure nicht lediglich eine Folge der mechanischen Einschliefsung von salpeters. Silberoxyd sei. Silberhyperoxyd.

Gold. Goldhaltiges Glas. Splitgerber (1) beharrt, H. Rose's (2) Ansicht entgegen, dabei, dafs das farblose goldhaltige Glas das Gold in einem höher oxydirten Zustande enthalte, als das gefärbte, und zwar defswegen, weil das gefärbte Glas nur unter der Einwirkung von Sauerstoff wieder farblos werde. Splitgerber fand stets, dafs farblos geblasenes goldhaltiges Glas beim Wiedererwärmen wiederum roth anläuft, wonach er die Vermuthung, das Gold könne sich gänzlich regulinisch ausscheiden, als unstatthaft betrachtet.

Platin. Das Aequivalentgewicht des Platins fand Andrews (3) durch die Bestimmung des Platin- und des Chlorgehalts im Kaliumplatinchlorid (bei 105° im luftleeren Raum getrocknet; dieses Doppelsalz halte selbst bei einer 100° bedeutend übersteigenden Temperatur noch $\frac{55}{10000}$ seines Gewichts an Wasser zurück) = 98,83; 98,84; 99,06, im Mittel = 98,94.

Verbindungen von Diplatosammonium. Buckton (4) hat mehrere neue Doppelchloride des Diplatosammoniums oder Verbindungen von Chlormetallen mit salzs. Diplatosamin (5) untersucht. — Bei Mischung

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 504; Pharm. Centr. 1853, 83. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 452. — (3) Chem. Gaz. 1852, 379; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 255; Instit. 1852, 346. — (4) Chem. Soc. Qu. J. V, 213; J. pr. Chem. LVII, 367; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 270; Pharm. Centr. 1853, 218. — (5) Jahresber. f. 1850, 336. 340.

Verbindungen von Diplatosammonium.

concentrirter Lösungen von Chlordiplatosammonium (salzs. Diplatosamin) und essigs. oder salpeters. Bleioxyd bildet sich ein weifser krystallinischer Niederschlag, der sich bei dem Erkalten der heifs gesättigten wässerigen Lösung in kleinen vierseitigen perlgänzenden Blättchen ausscheidet und (bei 110° bis 120° getrocknet) die Zusammensetzung $PtH_6N_2Cl + PbCl$ hat. Diese Verbindung ist unlöslich in Alkohol und in Salzsäure, und zersetzt sich noch bei 170° nicht. Bei der directen Darstellung aus den beiden Bestandtheilen ist Zusatz von Salzsäure vortheilhaft. — Das Doppelsalz $PtH_6N_2Cl + HgCl$ scheidet sich voluminös krystallinisch aus, löst sich leicht in siedendem Wasser und krystallisirt daraus in federigen, aus vielen kleinen Würfeln bestehenden Gruppen, beim raschen Erkalten in perlglänzenden Blättchen. Es krystallisirt, wie auch die anderen Doppelsalze, regelmäfsiger aus einer sauren als aus einer neutralen Lösung. — Chlordiplatosammonium und Eisenchlorid vereinigen sich nicht zu einem Doppelsalz; es scheidet sich eine gelbliche körnige Substanz aus, die Chlorverbindung der Gros'schen Reihe, $PtClH_6N_2, Cl$, und das Eisenchlorid ist zu Eisenchlorür reducirt ($PtH_6N_2, Cl + Fe_2Cl_3 = PtClH_6N_2, Cl + 2 FeCl$). Eisenoxydulsalze scheinen auf Chlordiplatosammonium nicht einzuwirken. — Bei Vermischung der concentrirten Lösungen von Chlordiplatosammonium und Chlorzink scheidet sich ein leichtlösliches Salz aus, welches nach dem Umkrystallisiren farblose Blättchen bildet; es läfst sich durch Ausfällen aus der wässerigen Lösung mittelst Alkohol reinigen und ist (bei 110° getrocknet) $PtH_6N_2Cl + ZnCl$. — Bei Vermischung der concentrirten Lösungen von Chlordiplatosammonium und Kupferchlorid bildet sich sogleich ein Doppelsalz, welches nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° schön olivengrün ist und aus einzelnen gelben metallglänzenden Blättchen besteht, von der Zusammensetzung $PtH_6N_2Cl + CuCl$. Durch siedendes Wasser wird die Verbindung zersetzt; ehe sich die Krystalle in Wasser lösen, werden sie farblos, und beim Erwärmen

scheidet sich die Chlorverbindung der Gros'schen Reihe ab, während Kupferchlorür in der Lösung enthalten ist, das nach dem Concentriren derselben in Verbindung mit Chlordiplatosammonium auf Zusatz von Alkohol als grünlicher Niederschlag ausgeschieden wird (eine ganz ähnliche Verbindung entsteht durch directe Vereinigung von Chlordiplatosammonium und Kupferchlorür, wenn letzteres in salzs. Lösung angewendet wird); die Reaction ist : 2 $(PtH_6N_2Cl + CuCl) = (PtH_6N_2Cl + Cu_2Cl) + PtClH_6N_2, Cl$. — Bei Zusatz einer sauren Lösung von Zinnchlorür zu Chlordiplatosammonium bildet sich ein voluminöser weifser Niederschlag, der sich beim Erwärmen leicht löst und beim Erkalten wieder entsteht, indefs dann stets Zinnoxyd enthält; die Zersetzung wird durch Erhitzen der Lösung befördert, wo sich letztere tief roth färbt, und, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorammonium, sich ein aus Platin und Zinnoxyd bestehender Niederschlag ausscheidet. — Das Doppelsalz von Chlordiplatosammonium und Zinnchlorid läfst sich durch Fällung in stark saurer Flüssigkeit und Waschen des Niederschlags mit Salzsäure und dann mit Alkohol, doch nicht leicht im reinen Zustande, erhalten. — Bei dem Mischen der concentrirten Lösungen von Chlordiplatosammonium und Chlorbaryum scheidet sich nur letzteres, aber kein Doppelsalz aus. Bei Mischung von salpeters. Quecksilberoxydul mit Chlordiplatosammonium bildet sich kein Doppelsalz; auch mit Chlorsilber konnte ein solches nicht erhalten werden. Verbindungen von Diplatosammonium.

Buckton untersuchte ferner das zweifach-*chroms. Diplatosamin*, welches bei dem Mischen der Lösungen von Chromsäure und Chlordiplatosammonium als reichlicher chromgelber Niederschlag erhalten wird. In kaltem Wasser löst es sich nur wenig; aus der heifsen Lösung scheidet es sich in kleinen Würfeln ab; in Alkohol ist es unlöslich. Im leeren Raum getrocknet ist es $PtH_6N_2O, 2\ CrO_3$. Beim Kochen mit Salzsäure und Alkohol bildet es Chromchlorid, Aldehyd und die Chlorverbindung der Gros'schen Reihe

($PtH_6N_2O, 2 CrO_3 + C_4H_6O_2 + 5 HCl = Cr_2Cl_3 + C_4H_4O_2 + PtClH_6N_2, Cl + 7 HO$). Beim Erhitzen entwickelt es Wasser, Ammoniak und freies Stickgas, unter Hinterlassung eines schwarzen, aus Platin und Chromoxyd bestehenden Rückstandes ($3 [PtH_6N_2O, 2 CrO_3] = 3 Pt + 3 Cr_2O_3 + 2 NH_3 + 12 HO + 4 N$). — Aus der ammoniakalischen Lösung dieses Salzes krystallisirt einfach-chroms. Diplatosamin.

Iridium. Iridiumbasen. Skoblikoff(1) hat mehrere neue Iridiumverbindungen untersucht, welche den Salzen schon länger bekannter Platinbasen entsprechen. — Eine dem grünen Platinsalz von Magnus entsprechende Verbindung $IrClNH_3$ erhielt er durch Umwandlung von Iridiumchlorid in Iridiumchlorür mittelst Erhitzen, Lösen des harzartigen braunen Rückstandes in kohlens. Ammoniak und Zusatz von schwach überschüssiger Salzsäure, wo sich jene Verbindung als körniger gelber, in kaltem und heifsem Wasser unlöslicher Niederschlag ausscheidet. — Das salpeters. Iridiumsalz, welches dem salpeters. Platinsalz der Gros'schen Reihe entspricht, bildet sich beim Erhitzen der vorhergehenden Verbindung mit concentrirter Salpetersäure, wo eine gelbliche, körnig-krystallinische, leicht in Wasser lösliche Masse entsteht (war zuviel Salpetersäure angewendet worden, so entsteht eine nicht krystallisirende Masse), die aus Wasser umkrystallisirt gelbe glänzende blätterige Krystalle $IrClN_2H_6O, NO_5$ giebt. Bei Behandlung dieses salpeters. Salzes mit verdünnter Schwefelsäure entsteht das entsprechende schwefels. Salz, $IrClN_2H_6O, SO_3$, feine nadelförmige, grünliche Krystalle, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden können. Die Isolirung der Base durch Zersetzung des schwefels. Salzes mittelst Barythydrat gelang nicht. Die entsprechende Chlorverbindung $IrClN_2H_6$, Cl bildet sich bei Behandlung des salpeters. Salzes mit Salzsäure als violetter Niederschlag, der in kaltem Wasser wenig, in heifsem Wasser ziemlich leicht löslich ist, und aus dieser

(1) Petersb. Acad. Bull. XI, 25; J. pr. Chem. LVIII, 31; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 275; Pharm. Centr. 1852, 833; Chem. Gaz. 1853, 29.

Lösung sich in violetten Krystallen wieder ausscheidet; salpeters. Silberoxyd fällt aus der Lösung nur die Hälfte des darin enthaltenen Chlors. — Wird das oben erwähnte gelbe Salz $IrClNH_3$ mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure erhitzt, so bildet sich unter Entwickelung von Salzsäure das schwefels. Salz der Base $IrNH_3O$; das Salz $IrNH_3O, SO_3$ krystallisirt in grofsen, in Wasser leicht löslichen, orangegelben Blättern. — Wird das gelbe Salz $IrClNH_3$ mit Ammoniak, unter Ersetzung des verdunstenden, erhitzt, so scheidet sich bei dem Erkalten der Lösung zuerst unverändertes gelbes Salz, dann ein weifslicher Niederschlag aus, in welche neue Verbindung das gelbe Salz durch fortgesetztes Kochen mit überschüssigem Ammoniak vollständig übergeführt werden kann; die neue Verbindung, welche mit Alkalien in der Kälte keine Spur, beim Erhitzen nur wenig Ammoniak entwickelt, ist IrN_2H_6Cl. Wird sie mit Schwefelsäure von mittlerer Concentration behandelt, so entwickelt sich Salzsäure, und es entsteht ein schwefels. Salz IrN_2H_6O, SO_3, welches in rhombischen Prismen krystallisirt, durch Umkrystallisiren aus Wasser (in welchem es sich in der Hitze leicht, in der Kälte nur wenig löst) gereinigt werden kann, und in Alkohol kaum löslich ist. Durch Zersetzen dieses schwefels. Salzes mit salpeters. Baryt oder durch Erhitzen der Verbindung IrN_2H_6Cl mit Salpetersäure kann das salpeters. Salz IrN_2H_6O, NO_5 erhalten werden, welches gelbe Nadeln bildet, die sich leicht in Wasser lösen, beim Erhitzen schmelzen und sich dann plötzlich mit Flamme zersetzen.

Iridiumbasen.

Osmium. Osmiumsäure.

Buttlerow (1) hat die Einwirkung der Osmiumsäure auf mehrere organische Substanzen untersucht. Er bereitete die Osmiumsäure durch Zusammenschmelzen von Osmium-Iridium mit dem zweifachen Gewicht Aetzkali in einem eisernen Gefäfse und halbstündiges Weifsglühen, Ausziehen der zerstofsenen erkalteten Masse mit Wasser, wo sich ruthenium- und osmiums. Kali lösten (der aus Iridiumsäure,

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 177; J. pr. Chem. LVI, 271; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 278; Instit. 1852, 249.

Osmiumsäure. Iridiumoxyd und unzersetztem Osmium-Iridium bestehende Rückstand wurde abermals mit Salpeter und Aetzkali geschmolzen), Neutralisiren der orangefarbenen Lösung mit Salpetersäure, Trennen des entstehenden, Rutheniumoxyd und etwas Osmiumoxyd enthaltenden schwarzen Niederschlags von der Lösung von osmiums. Kali, Destilliren der letzteren mit überschüssiger Salpetersäure, Zusatz von Aetzkali zu dem Destillat (welches Osmiumsäure, Salpetersäure und salpetrige Säure enthielt) bis zum Verschwinden der sauren Reaction, und abermaliges Destilliren. Die so erhaltene Osmiumsäure war rein; die zu den folgenden Versuchen verwendete wässerige Säure enthielt 2,9 bis 3 pC. Osmiumsäure. Auf Rohrzucker wirkte die wässerige Säure in der Kälte nicht bemerkbar, bei 60° langsam ein; die Flüssigkeit wurde durch ausgeschiedenes Osmiumoxyd schwarz; etwas Kohlensäure entwickelte sich, der Geruch nach Ameisensäure trat an die Stelle des Geruchs nach Osmiumsäure, und zuletzt ging der Zucker in Oxalsäure über. In gleicher Weise wurden Stärkmehl und arabisches Gummi (dieses schon in der Kälte langsam) zu Oxalsäure. Dieselbe Säure, neben einer huminähnlichen Substanz und einer anderen krystallisirbaren Säure, vielleicht Korksäure, bildete sich bei der Einwirkung von viel Osmiumsäure auf Gerbsäure. Auch auf nassem Wege dargestelltes Indigoblau, schwieriger das durch Sublimation bereitete, wurde durch Osmiumsäure zuletzt zu Oxalsäure umgewandelt; Salicin zu salicyliger Säure, Salicylsäure und Oxalsäure; Harnsäure zu verschiedenen Producten, unter welchen sich nur Oxalsäure und Harnstoff sicherer nachweisen liefsen; Terpentinöl zu einem schwarzen dickflüssigen Harz. Mannit widerstand der Einwirkung der Osmiumsäure hartnäckig, selbst in der Wärme; Glycerin gab eine amethystfarbene, auf Zusatz von Ammoniak saphirblaue Lösung. Wie Buttlerow mittheilt, fand Claus, dafs Alkohol durch Osmiumsäure zu Aldehyd und Essigsäure wird, unter Ausscheidung von $OsO_2 + 2HO$.

Organische Chemie.

Als die zweckmäfsigste Betrachtungsweise und Classification für alle organische Verbindungen betrachtet Gerhardt (1) die nach *Reihen*, wo jede Reihe Substanzen von ähnlicher Constitution einschliefst und die Glieder jeder Reihe sich durch Substitution von einander ableiten lassen. Die benachbarten Glieder solcher Reihen sind sich ähnlich; bei weit von einander abstehenden Gliedern derselben Reihe kann die Aehnlichkeit hinsichtlich vieler Eigenschaften mehr verwischt sein. Als die Typen der verschiedenen Reihen betrachtet Gerhardt (seine Schreibweise ändern wir für die hier gebrauchten Atomgewichte um) das Wasser H_2O_2 (2), den Wasserstoff H_2, den Chlorwasserstoff HCl, das Ammoniak NH_3 (3). Er schliefst seine Benennung der bisher gebräuchlicheren an, indem er den Wasserstoff als auf der positiven Seite stehend bezeichnet (was seinen Platz auf der Einen Seite des Reihensystems ausdrücken soll); Aethyl C_4H_5, Methyl C_2H_3 und ähnliche Atomengruppen geben durch Substitution an die Stelle von Wasserstoff auf derselben positiven Seite stehende Verbindungen, die den Typen sieh ähnlich verhalten; Cyan C_2N, Acetyl $C_4H_3O_2$, Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ und ähnliche Atomen- Allgemeines. Classification.

(1) In der S. 441 angef. Abhandl. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 295 f. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 396.

Classification. gruppen geben unähnlichere, auf die entgegengesetzte, negative Seite zu setzende Verbindungen. Z. B.:

	Positive Seite	Intermediäre Verbb.	Negative Seite
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Alkohol	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}O_2$ Essigsäure
Wasser : $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O_2$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}O_2$ Aether .	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Wasserfreie Essigsäure
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_2H_3\end{matrix}\right\}O_2$ Aethyl-Methyl-Aether	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C_4\ H_3O_2\\C_{14}H_5O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Wasserfreie Essig-Benzoës.
	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}O_2$ Essigäther	. . . . . .
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}$ Aethylwasserstoff	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\end{matrix}\right\}$ Aldehyd
Wasserstoff : $\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}$ Aethyl	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}$ Acetyl
	. . . .	$\left.\begin{matrix}C_2H_3\\C_4H_3O_2\end{matrix}\right\}$ Aceton .	. . . . . .
Chlorwasserstoff : $\left.\begin{matrix}H\\Cl\end{matrix}\right\}$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloräthyl .	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\Cl\end{matrix}\right\}$ Chloracetyl
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Aethylamin	. . . . .	$\left.\begin{matrix}C_4H_3O_2\\H\\H\end{matrix}\right\}N$ Acetamid
Ammoniak : $\left.\begin{matrix}H\\H\\H\end{matrix}\right\}N$	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\H\end{matrix}\right\}N$ Diäthylamin	. . . . .	. . . . . .
	$\left.\begin{matrix}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{matrix}\right\}N$ Triäthylamin	. . . . .	. . . . . .

Eine übersichtliche Darstellung von Gerhardt's System der organischen Chemie ist auch von Chiozza (1) gegeben worden.

Laurent (2) hat für eine grofse Zahl von Verbindungen angegeben, wie sie sich nach seinen Ansichten, mit zum Theil abgeänderten Formeln, an einander reihen und theoretisch von einander ableiten lassen. Seine Betrachtungen umfassen zunächst viele von der Harnsäure sich ableitende Verbindungen; ferner die unorganischen und organischen Verbindungen, welche er als Derivate einer als *Chlorosulfalsäure* bezeichneten Verbindung betrachtet (unter

(1) Arch. ph. nat. XX, 208. — (2) Compt. rend. XXXV, 629.

letzterer versteht er den Elementencomplex S_2O_6ClH, welchen er aus schwefliger Säure + Wasser, S_2O_6HH, durch Substitution von Chlor an die Stelle von Wasserstoff entstehend denkt), und als Derivate einer entsprechenden *Nitrosulfalsäure* ($S_2O_6(NO_4)H$; letztere glaubt er in den Krystallen der Schwefelsäure-Bleikammern zu finden); endlich die Verbindungen, welche er als Derivate einer als *Percarbonsäure* (Ueberkohlensäure) bezeichneten Verbindung $C_4O_{12}H_2$ betrachtet, die zu der Unterschwefelsäure $S_4O_{12}H_2$ in derselben Beziehung stehe, wie die Kohlensäure $C_2O_6H_2$ zu der schwefligen Säure $S_2O_6H_2$. Ein Auszug aus dieser Mittheilung läſst sich nicht wohl geben. Classification.

Gerhardt und Chancel (1) entwickeln in einer Untersuchung über die Producte der Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Substanzen die Ansicht, viele dieser Producte entsprechen anderen Verbindungen, in der Art, daſs die Atomengruppe S_2O_4 in den ersteren die Atomengruppe C_2O_2 in den letzteren ersetze. Sie geben folgende Zusammenstellung in dieser Art correspondirender Verbindungen:

C_2O_2 Kohlenoxyd.	S_2O_4 Schweflige Säure.
$C_2O_2 . O_2$ Wasserfreie Kohlensäure.	$S_2O_4 . O_2$ Wasserfreie Schwefelsäure.
$C_2O_2 . Cl_2$ Chlorkohlenoxyd.	$S_2O_4 . Cl_2$ Chlorschwefelsäure.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . Cl$ Chlorbenzoyl.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . Cl$ neu entdeckt.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . H$ Benzoylwasserstoff.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . H$ unbekannt.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . C_{12}H_5$ Benzophenon.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . C_{12}H_5$ Sulfobenzid.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . NH_2$ Benzamid.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . NH_2$ neu entdeckt.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Benzoësäure.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Sulfobenzidsäure.
$C_2O_2 . O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Salicylsäure.	$S_2O_4 . O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Phenylschwefelsäure.
$C_2O_2 . C_{12}H_5 . NH_2 . O_2$ Anthranilsäure.	$S_2O_4 . C_{12}H_5 . NH_2 . O_2$ Sulfanilsäure.
$C_2O_2 . C_2O_2 . O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Phtalsäure	$S_2O_4 . C_2O_2 . O_2 . C_{12}H_5 . H . O_2$ Benzoëschwefelsäure.

Die dem Chlorbenzoyl entsprechende Verbindung $C_{12}H_5ClS_2O_4$ *(chlorure phénylsulfureux)* wird in erheblicher Menge erhalten durch Destillation eines sulfobenzids. Salzes mit einem schwachen Ueberschuſs von Phosphoroxychlorid.

(1) Compt. rend. XXXV, 690; Arch. ph. nat. XXI, 240; Pharm. Centr. 1852, 904.

Classification. Sie ist eine farblose, das Licht stark brechende, ölartige Flüssigkeit von 1,378 spec. Gew. bei 23°, die an der Luft schwach raucht, in Wasser unlöslich, in Alkohol leicht löslich ist, und constant bei 254° siedet; ihr Geruch erinnert an den des Bittermandelöls. Wasser wirkt kaum darauf ein, wird indefs dadurch sauer reagirend; fixe Alkalien verwandeln die Verbindung sogleich in sulfobenzids. Salz. Ammoniak wirkt heftig darauf ein unter Bildung der dem Benzamid entsprechenden Verbindung $C_{12}H_7NS_2O_4$ (des *Phenylsulfimids*), welche ein fester, in Wasser unlöslicher, in Alkohol leicht löslicher Körper ist, und aus der heifsen ammoniakalischen Lösung in perlmutterglänzenden Blättchen erhalten werden kann.

Gerhardt und Chancel heben noch die Analogieen zwischen den oben zusammengestellten beiden Reihen von Verbindungen hervor; unter andern, dafs die Glieder der ersten Reihe zum Theil durch doppelte Wahlverwandtschaft in die entsprechenden der zweiten umgewandelt werden können, wie denn z. B. bei dem Auflösen von krystallisirtem Benzophenon in heifser rauchender Schwefelsäure sich reine Kohlensäure entwickele und Sulfobenzidsäure in der Flüssigkeit enthalten sei, welche durch die Lösung des zunächst sich bildenden Sulfobenzids in der Schwefelsäure entstehe. — Der Essigsäure als Methyl-Ameisensäure entspreche die Sulfmethylschwefelsäure; der Propionsäure als Aethyl-Ameisensäure die Sulfäthylschwefelsäure, und von einer jeden dieser Säuren leite sich auch eine Wasserstoff-, eine Chlorverbindung u. a. ab, die dazu in derselben Beziehung stehe, wie der Benzoylwasserstoff, das Chlorbenzoyl u. a. zur Benzoësäure. Diese Chlorverbindungen sind alle flüchtig, rauchen an der Luft, und können erhalten werden durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf ein Salz der entsprechenden Säure. Die der Sulfäthylschwefelsäure entsprechende Chlorverbindung *(chlorure éthylsulfureux)* $C_4H_5ClS_2O_4$ ist eine farblose, schwach rauchende, in Wasser unlösliche, in Alkohol leicht lösliche

Flüssigkeit von 1,357 spec. Gew. bei 22°,5 und 171° Siedepunkt. — Gerhardt und Chancel wollen diese Untersuchungen fortsetzen, und wir werden dann den genaueren Bericht über einzelne Beobachtungen geben, die sie jetzt nur vorläufig und andeutend mittheilen.

Darstellung sauerstoffhaltiger Radicale.

Gerhardt (1) hatte vorausgesagt, man könne Verbindungen von der Zusammensetzung der s. g. sauerstoffhaltigen Radicale, welche sich zu den zugehörigen Säuren verhalten, wie das Benzoyl $C_{14}H_5O_2$ zu der Benzoësäure $C_{14}H_6O_4$, in der Art darstellen, dafs man die entsprechende Chlorverbindung auf die Verbindung, welche durch die Ersetzung von 1 Aeq. Wasserstoff in dem von der Säure sich ableitenden Aldehyd durch 1 Aeq. Metall entsteht, einwirken lasse; die Formeln der so sich bildenden Verbindungen sind nach ihm doppelt so grofs anzunehmen, als dies früher für die s. g. sauerstoffhaltigen Radicale geschah. — Chiozza (2) hat auf diese Art das *Cumyl* dargestellt, die Verbindung $C_{40}H_{22}O_4$ oder $C_{20}H_{11}O_2$, welche zu der Cuminsäure $C_{20}H_{12}O_4$ in der Beziehung steht, wie das Benzoyl zur Benzoësäure. Er bereitete die Verbindung $C_{20}H_{11}KO_2$ durch Erhitzen von Cuminol $C_{20}H_{12}O_2$ mit Kalium in einem kleinen zugedeckten Platintiegel, Auspressen des Products zwischen Fliefspapier und Entfernen des unzersetzt gebliebenen Cuminols durch Stehenlassen im leeren Raume über concentrirter Schwefelsäure, welche den Dampf von Cuminol rasch absorbirt. Diese Verbindung $C_{20}H_{11}KO_2$ wurde nach dem Zusammenbringen mit Chlorcumyl $C_{20}H_{11}ClO_2$ bald flüssig, und es bildete sich eine homogene Mischung, die bei gelinder Temperaturerhöhung unter Abscheidung von Chlorkalium teigig wurde. Die Masse wurde mit Wasser, dann mit einer Lösung von kohlens. Kali und zuletzt mit Aether behandelt, die alles Cumyl in Lösung enthaltende ätherische Schichte zur Trockne gebracht und

(1) Compt. rend. XXXIV, 905; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 115. — (2) Compt. rend. XXXV, 225; Arch. ph. nat. XXI, 65; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 102; J. pr. Chem. LVII, 178.

Darstellung sauerstoffhaltiger Radicale. der Rückstand von dem darin enthaltenen Wasser durch Erhitzen bis zur Dampfbildung befreit. Das zurückbleibende Cumyl (dessen Bildung nach dem Schema $C_{20}H_{11}KO_2 + C_{20}H_{11}ClO_2 = C_{40}H_{22}O_4 + KCl$ vor sich geht) ist ein dickes Oel, specifisch schwerer als Wasser, in der Kälte nur schwach, gelinde erwärmt angenehm an Geranien erinnernd riechend. Es entzündet sich nur schwierig und brennt mit rufsender Flamme; in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz erstarrt es zu einer farblosen unkrystallinischen Masse; es löst sich ziemlich leicht in siedendem, sehr wenig in kaltem Alkohol; es kommt bei einer über 300° liegenden Temperatur ins Sieden, und zersetzt sich dabei zu Cuminsäure und anderen weniger Sauerstoff enthaltenden Producten, unter Hinterlassung eines schwarzen kohligen Rückstands. Bei gelindem Erhitzen des Cumyls mit wenig Kalihydrat bildet sich cumins. Salz und der Geruch des Cuminols tritt auf ($C_{40}H_{22}O_4$ + KO, HO = KO, $C_{20}H_{11}O_3 + C_{20}H_{12}O_2$). — Die Darstellung gemischter Radicale, z. B. Cumyl-Benzoyl $C_{20}H_{11}O_2$, $C_{14}H_5O_2$ oder Cumyl-Acetyl $C_{20}H_{11}O_2$, $C_4H_3O_2$, gelang nicht; es wurde im Wesentlichen bei der Einwirkung von Chlorbenzoyl oder von Chloracetyl ($C_4H_3ClO_2$) auf die aus dem Cuminol sich ableitende Verbindung $C_{20}H_{11}KO_2$ nur Cumyl erhalten.

Gährung und Verwesung. A. Müller (1) theilt über Zersetzungsproducte der Hefe durch Fäulnifs Folgendes mit. Unterhefe, die mit Weingeist stark angefeuchtet bei abgeschlossener Luft aufbewahrt wurde, zersetzte sich doch unter Gasentwickelung, unter Bildung von Concretionen, die neben etwas phosphors. Magnesia-Ammoniak vorzugsweise Tyrosin enthielten. Bei dem Faulen von gut gewaschener und durch Abtropfenlassen getrockneter Oberhefe, in einer geräumigen, gut verschlossenen Flasche und an einem kühlen Ort, hatten sich nach 3 Monaten viele, aus Tyrosin bestehende

(1) J. pr. Chem. LVII, 162. 447; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 259.

Kügelchen abgeschieden; in der nach dem Verdünnen durch Filtriren getrennten Flüssigkeit war Leucin und Milchsäure, und zwar die von Engelhardt (1) als *b* Milchsäure bezeichnete Modification enthalten. Gut gewaschene und durch Abtropfen getrocknete Unterhefe ging in einem offenen Gefäfs bei Sommerwärme bald in Fäulnifs über, und blieb, nach 8 Tagen in Flaschen verschlossen, eine braune dicke übelriechende Flüssigkeit, die nach 3 Monaten mit Wasser verdünnt nur wenig Tyrosin absetzte; in der filtrirten alkalischen Flüssigkeit waren Ammoniak, Tyrosin, Leucin und Buttersäure enthalten. Gährung und Verwesung.

Als eine Modification der Hefenpflanze oder eine von dieser sich ableitende Substanz betrachtet R. D. Thomson (2) die s. g. Essigmutter (*Ulvina aceti* oder *Mycoderma aceti*). Die von ihm untersuchte war bei dreimonatlichem Stehen einer Lösung von 12 Pfund reinen Zuckers in 2 Gallonen Wasser mit Hefe und einigen Brodkrumen entstanden, unter gleichzeitiger Umwandlung der Zuckerlösung in Essig. Die den Boden des Gefäfses bedeckende Essigmutter erschien unter dem Mikroscop als eine Aneinanderlagerung von Kugeln, welche denen des Hefenpilzes glichen, aber kleiner waren. Mit Wasser ausgewaschen und zwischen Fliefspapier geprefst enthielt die Masse 94,53 pC. Wasser, 5,13 organische Substanz, 0,34 Salze (hauptsächlich Alkalisalze, wenig phosphors. Kalk, etwas Chlorcalcium und schwefels. Kalk). Beim Digeriren der gelatinösen Masse mit caustischem Natron wurde eine albuminöse Substanz gelöst; was ungelöst blieb, zeigte das Verhalten der Cellulose. Die Essigmutter besitzt das Vermögen, Zucker in Alkohol und Kohlensäure zu verwandeln, indefs nur in geringem Grade; am kräftigsten verwandelt sie Zuckerlösung in Essigsäure, wenn die Flüssigkeit der Luft eine grofse Oberfläche bietet und die Essigmutter

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 518. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 89; Dingl. pol. J. CXXVI, 57.

sich so in der Flüssigkeit befindet, daſs sie theilweise die Luft berührt.

Cyanverbindungen.

Rammelsberg (1) hat für das Doppelsalz von einfach-chroms. Kali und Cyanquecksilber die von ihm schon früher (2) dafür aufgestellte und von Darby (3) bestätigte, von L. Gmelin aber für unwahrscheinlich gehaltene Formel 2 (KO, CrO_3) + 3 HgCy durch eine erneute Analyse auſser Zweifel gesetzt.

Nitroprussidverbindungen.

Z. Roussin (4) erwärmt zur Darstellung von Nitroprussidnatrium 1 Theil Blutlaugensalz mit 2 Theilen Salpetersäure, die mit dem gleichen Volum Wasser verdünnt ist, auf dem Wasserbad, bis die Gasentwickelung aufhört, und sättigt sodann in der Wärme genau mit kohlens. Natron, wo sich ein ocherartiger Niederschlag abscheidet. Die Flüssigkeit wird verdampft, bis sich an ihrer Oberfläche weiſse Krystalle zeigen und ein schwach ammoniakalischer Geruch auftritt, alsdann mit dem gleichen Volum Alkohol vermischt, aufgekocht und abfiltrirt. Das Filtrat liefert beim Erkalten und freiwilligen Verdampfen regelmäſsige Prismen von Nitroprussidnatrium. Die aus der Mutterlauge gewonnenen, mit salpeters. Salzen gemengten Krystalle werden durch gleiche Behandlung mit schwachem Alkohol gereinigt.

A. Overbeck (5) übergieſst 4 Theile zerriebenes Blutlaugensalz auf einmal in einem Kolben mit 5½ Theilen käuflicher Salpetersäure, die mit ihrem gleichen Gewicht Wasser verdünnt ist, und erwärmt nach erfolgter Auflösung im Wasserbad, bis die Flüssigkeit mit Eisenoxydulsalz keinen blauen, sondern einen schmutzig-grünen Niederschlag giebt. Man läſst erkalten, wodurch sich viel Salpeter aus-

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 145; Pharm. Centr. 1852, 253; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 281. — (2) Gmelin's Handb. d. Chem., 4. Aufl., IV, 420. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 417. — (4) J. chim. méd. [3] VIII, 821. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXII, 270; Pharm. Centr. 1853, 69.

scheidet, und concentrirt die grüne Mutterlauge wiederholt, so lange noch Salpeter auskrystallisirt. Alsdann neutralisirt man die erwärmte Flüssigkeit mit kohlens. Natron so lange, als ein rein blauer Niederschlag entsteht, und überläfst das Filtrat der freiwilligen Verdunstung, wo man sogleich ein reines Präparat erhält. — Overbeck (1) hat ferner gefunden, dafs eine Auflösung von Nitroprussidnatrium im Sonnenlicht Stickoxydgas entwickele, woraus er schliefst, dafs das Salz nicht NO, sondern NO_2 enthalte. Auch das Verhalten der Nitroprussidverbindungen gegen Quecksilberoxyd spricht für diese Ansicht. Nitroprussidverbindungen.

Rammelsberg (2) fand an dem Nitroprussidnatrium rhombische Krystallform (3), das Verhältnifs der Brachydiagonale zur Makrodiagonale zur Hauptaxe = 0,7650 : 1 : 0,4115; $\infty P : \infty P$ im brachydiagonalen Hauptschnitt = 105°10′, $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty$ daselbst = 135°16′, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty$ im makrodiagonalen Hauptschnitt = 123°28′, aufserdem $\infty\bar{P}\infty$ und $\infty\acute{P}\infty$, und die Pyramide 2 $\breve{P}$ 2 in der Art hemiëdrisch auftretend, dafs die Eine Hälfte der Flächen (ein Tetraëder des rhombischen Systems bildend) grofs und glänzend, die andere bis zum Verschwinden klein sich zeigt.

Besnou (4) hat einige Versuche über das Verhalten von Oxydationsmitteln und von Säuren gegen Schwefelcyankalium angestellt. Er zeigt, dafs Wasserstoffhyperoxyd, Chlorwasser, verdünnte Salpetersäure, sowie auch Schwefel-, Phosphor-, Oxal-, Essig- und Salzsäure u. s. w. mit einer concentrirten Auflösung von Schwefelcyankalium eine rothe Färbung hervorbringen, welche beim Verdünnen oder Erhitzen der Flüssigkeit wieder verschwindet; im letzteren Fall entwickelt sich gleichzeitig ein farbloses (bisweilen rosenrothes) Gas, welches ein auf das Gefäfs gedecktes eisenfreies Papier nach einigen Stunden rosenroth oder lila färbt; die Färbung wird durch Alkalien zerstört und durch Schwefelcyanverbindungen.

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 110; Pharm. Centr. 1852, 941. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 107. — (3) Vgl. Miller's krystallographische Bestimmung im Jahresber. f. 1849, 296. — (4) J. pharm. [3] XXII, 161.

Schwefelcyanverbindungen.

Säuren wieder hergestellt. Das Gas verdichtet sich in einer Kältemischung zu einem schwach röthlich gefärbten, beim Verdünnen mit Wasser farblos werdenden Liquidum, welches lauch- oder mercaptanartig riecht und Eisenoxydsalze stark röthet. Vermischt man eine Auflösung von Schwefelcyankalium mit einer concentrirten Auflösung von saurem chroms. Kali und dann mit concentrirter Schwefelsäure oder Salzsäure, so tritt eine violettblaue, der der Lackmustinctur ähnliche Färbung auf, die bei einem Ueberschufs von chroms. Salz grün ist. Jods. und überjods. Salze scheiden, mit einer Auflösung von Schwefelcyankalium gemischt, nach und nach Jod aus. Die beiden letzteren Reactionen will Besnou zur Unterscheidung von Schwefelblausäure und Meconsäure benützen, welche letztere (sowie auch Morphin) mit chroms. Kali und Schwefelsäure oder mit neutralen jods. Salzen keine Reaction gebe. — Die in einer Schwefelcyankaliumlösung durch Oxydationsmittel oder Säuren erzeugte rothe Färbung wird durch reducirend wirkende Körper zerstört, durch Salpetersäure aber wieder hervorgerufen. — Bringt man das aus Schwefelcyankalium mittelst Säuren sich entwickelnde Gas mit Papier in Berührung, auf welchem mit Dinte geschriebene Schrift durch Chlor zerstört und dann mit Ammoniak behandelt ist, so zeigt sich — aufser der oben erwähnten Rosa-Färbung — ein dunkleres Roth, das die ursprüngliche Schrift wieder lesbar macht.

In einem Aufsatz eines ungenannten Verfassers (1) wird schon angegeben, dafs lösliche Schwefelcyanmetalle auch mit ganz eisenfreier Salpetersäure in dem Fall eine rothe Färbung erzeugen, wenn nur eine Spur Untersalpetersäure vorhanden sei. Durch Erhitzen zum Sieden wird die Färbung zerstört. Reine Salpetersäure, salpetrige Säure oder Stickoxyd sollen die Färbung nicht hervorrufen, sofern durch Glühen von Salpeter erzeugtes salpetrigs. Kali, in einer Auflösung von Schwefelcyanammonium mit Essigsäure zersetzt,

(1) Pharm. J. Trans. XI, 305; J. Pharm. [3] XXI, 295; Pharm. Centr. 1852, 303.

die Flüssigkeit nicht im Innern, sondern nur an der Oberfläche färbe.

Besnou (1) hat in den von der Gasfabrikation herrührenden ammoniakalischen Flüssigkeiten einen Gehalt an Schwefelcyanammonium nachgewiesen, Mazade (2) einen solchen in käuflichem Ammoniak, das aus derartiger Flüssigkeit dargestellt war.

Säuren und dahin Gehöriges. Wasserfreie organische Säuren.

Gerhardt hat wichtige Untersuchungen über die Bildung und die Eigenschaften wasserfreier organischer Säuren angestellt. Wir geben hier die Resultate dieser Untersuchungen nach Gerhardt's 1853 veröffentlichter ausführlicherer Zusammenstellung (3); die meisten Resultate wurden schon 1852 durch vorläufige Mittheilungen (4) bekannt.

Als die wahre Formel des Wassers betrachtet er bekanntlich H_2O_2 (wenn wir seine Schreibweise der Formeln für die in diesen Jahresberichten gebräuchlichen Atomgewichte übersetzen), das Wasser selbst als eine zweibasische Säure, sofern in ihm 2 Atomgewichte Wasserstoff enthalten sind, welche durch Metall ersetzt werden können (5). Er bespricht zunächst, dafs die bis jetzt dargestellten wasserfreien Säuren fast alle solchen Säuren angehören, welche nach seiner Betrachtungsweise zweibasische sind (6), und findet die Ursache davon darin, dafs in diesen Säuren 2 Atomgewichte Wasserstoff in besonderer Gruppirung, als ersetzbarer Wasserstoff, enthalten sind, welche also, beim Erhitzen sich mit Sauerstoff verbindend, in der Form von Wasser H_2O_2 austreten können. Dafs die einbasischen Säuren nicht durch einfaches Austreten von Wasser zu wasserfreien Säuren werden können, ist nach ihm darin be-

(1) In der S. 439 angef. Abhandl. — (2) Compt. rend. XXXV, 803. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 285; Ann. Ch. Pharm. LXXXVII, 57. Dumas' Bericht : Compt. rend. XXXVI, 505; Pharm. Centr. 1853, 273. — (4) Compt. rend. XXXIV, 755. 902; Instit. 1852, 154; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 127; LXXXIII, 112; J. pr. Chem. LVI, 321; Pharm. Centr. 1852, 839; Chem. Soc. Qu. J. V, 127. 226. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 294. — (6) Vgl. daselbst.

Wasserfreie organische Säuren.

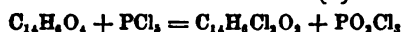
gründet, dafs in 1 Atomgewicht derselben nur 1 Atomgewicht ersetzbarer Wasserstoff enthalten ist, nicht genug, um sich mit Sauerstoff zu Wasser H_2O_2 zu vereinigen. Aber die Möglichkeit ist vorhanden, dafs Verbindungen existiren, welche 2 Atomgewichte einer einbasischen Säure *minus* H_2O_2 enthalten; Verbindungen, welche in ihrer Zusammensetzung hinsichtlich des Atomgewichtsverhältnisses der Elemente der wasserfreien einbasischen Säure entsprächen, aber ein doppelt so grofses Atomgewicht hätten oder aus 2 Atomgewichten wasserfreier einbasischer Säure beständen. Verbindungen dieser Art stellte nun Gerhardt dar durch Einwirkung einer von einer Säure ableitbaren Chlorverbindung (des Chlorbenzoyls $C_{14}H_5ClO_2$ z. B.) auf ein Salz der Säure (benzoës. Natron NaO, $C_{14}H_5O_3$ z. B.), wo sich Chlormetall und wasserfreie Säure bilden (NaO, $C_{14}H_5O_3 + C_{14}H_5ClO_2 = NaCl + C_{28}H_{10}O_6$); bei der Einwirkung der Chlorverbindung auf das Salz einer anderen Säure entsteht eine gemischte wasserfreie Säure (Chlorbenzoyl und zimmts. Natron geben Chlornatrium und wasserfreie Benzoësäure-Zimmtsäure; $C_{14}H_5ClO_2$ + NaO, $C_{18}H_7O_3 = NaCl + C_{14}H_5O_3, C_{18}H_7O_3$).

Es handelte sich also Behufs der Darstellung von wasserfreien organischen einbasischen Säuren darum, die entsprechenden Chlorverbindungen benutzen zu können. Für die Bereitung der letzteren hatte Cahours (1) in dem Phosphorchlorid PCl_5 ein Hülfsmittel kennen gelehrt : dieses auf mehrere organische Säuren einwirken zu lassen, und die entstehende gesuchte Chlorverbindung von dem zugleich gebildeten Phosphoroxychlorid durch Destillation zu trennen. Gerhardt findet dieses Verfahren vortheilhaft für die Darstellung derjenigen Chlorverbindungen, welche einen beträchtlich höheren Siedepunkt, als der des Phosphoroxychlorids ist (110°), haben; für flüchtigere Chlorverbindungen ist eine vollständige Trennung derselben vom Phos-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 532. 534. 535. 536. 538.

Wasserfreie organische Säuren.

phoroxychlorid nicht auszuführen. Aufserdem ist die Einwirkung des Phosphorchlorids auf organische Säuren nicht eine einfache Umsetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft, sondern eine Aufeinanderfolge von zwei Reactionen, wie die gleichzeitige Entwickelung von Chlorwasserstoff darthut; es scheint sich zuerst eine Verbindung von Chlorwasserstoff und der gesuchten Chlorverbindung zu bilden. Z. B. ist nach Gerhardt's Auffassung der Vorgang bei Einwirkung von Phosphorchlorid auf Benzoësäure (1) :



$$C_{14}H_6O_4 + PCl_5 = C_{14}H_6Cl_2O_2 + PO_2Cl_3$$



$$C_{14}H_6Cl_2O_2 = C_{14}H_5ClO_2 + HCl.$$

Eine einfache Umsetzung durch doppelte Wahlverwandtschaft zeigt hingegen mit den Salzen der organischen Säuren das Phosphoroxychlorid PO_2Cl_3, von dem sich 1 Atomgewicht mit 3 Atomgew. eines Salzes einer einbasischen organischen Säure (benzoës. Natron z. B.) geradezu zu phosphors. Salz und der gesuchten Chlorverbindung (Chlorbenzoyl z. B.) umsetzt ($PO_2Cl_3 + 3\,[NaO, C_{14}H_5O_3] = 3\,NaO, PO_5 + 3\,C_{14}H_5ClO_2$); bei überschüssigem Salz der organischen Säure wirkt die Chlorverbindung natürlich auf dieses ein, und bildet nach dem oben (S. 442) Angegebenen wasserfreie Säure. Bei der von Wurtz (2) angegebenen Darstellungsweise des Phosphoroxychlorids, durch Einwirkung von Wasserdampf auf Phosphorchlorid PCl_5, erleidet man einen Verlust durch Bildung von Phosphorsäure, die sich nicht vermeiden läfst; Gerhardt empfiehlt, das Phosphorchlorid mit seinem halben Gewicht an vollkommen getrockneter Oxalsäure (das Krystallisationswasser derselben mufs vollständig ausgetrieben sein) zu destilliren, wo Phosphoroxychlorid das einzige flüssige Destillationsproduct ist ($PCl_5 + 2\,C_2HO_4 = PO_2Cl_3 + 2\,HCl + 2\,CO + 2\,CO_2$). Schädliche Einwirkung auf die Respirationsorgane ist bei der Darstellung des Phosphoroxychlorids fast nicht zu vermeiden. — Auch bei Einwirkung von Phosphorchlorid PCl_5

(1) Vgl. Cahours, Jahresber. f. 1847 u. 1848, 532 f. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 364.

Wasserfreie organische Säuren. auf Salze organischer Säuren bilden sich von diesen sich ableitende Chlorverbindungen, die indefs schwieriger rein zu erhalten sind.

Mittelst des Phosphoroxychlorids stellte Gerhardt mehrere neue Chlorverbindungen dar, die zu organischen Säuren in derselben Beziehung stehen, wie Chlorbenzoyl zur Benzoësäure. — Das *Chloracetyl* (1) $C_4H_3ClO_2$ erhielt er durch Einwirkung von tropfenweise zufliefsendem Phosphoroxychlorid zu geschmolzenem essigs. Kali; bei lebhafter Einwirkung und beträchtlicher Wärmeentwickelung destillirt es, ohne Anwendung äufserer Wärme, in die kaltgehaltene Vorlage über; es wird durch Rectification über essigs. Kali (ein Verlust durch Bildung von wasserfreier Essigsäure tritt hierbei stets ein) von Phosphoroxychlorid befreit, und dann für sich destillirt und das bei 55° Uebergehende für sich aufgefangen. So dargestellt ist es eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit von 1,125 spec. Gew. bei 11°, bei 55° siedend, an feuchter Luft schwach rauchend, erstickend, an Essigsäure und Chlorwasserstoff erinnernd riechend; sein Dampf greift die Augen und Lungen stark an; seine Dampfdichte wurde = 2,87 gefunden, 2,72 berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume. In Berührung mit Wasser wird es unter lebhafter Einwirkung, die selbst explosionsartig sein kann, zu Essigsäure und Salzsäure ($C_4H_3ClO_2 + 2\,HO = C_4H_4O_4 + ClH$). — Ammoniak und Anilin wirken lebhaft darauf ein; letzteres bildet damit *Acetanilid* $C_{16}H_9NO_2$, welches auch bei Einwirkung von wasserfreier Essigsäure auf Anilin entsteht. Jeder Tropfen Chloracetyl, welcher in Anilin fällt, bringt Zischen hervor; die Mischung wird beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, welche nach Ausziehen des salz. Anilins mit kaltem Wasser aus siedendem Wasser umkrystallisirt wird. Das Acetanilid bildet prächtige farblose Krystallblätter, die in kaltem Wasser wenig löslich,

(1) Unter Acetyl versteht Gerhardt die Verbindung $C_8H_6O_4 = 2\,C_4H_3O_2$.

in heifsem Wasser, Alkohol und Aether ziemlich löslich sind; es schmilzt bei 112°, erstarrt krystallinisch, läfst sich unverändert destilliren. Siedende Kalilösung wirkt darauf kaum ein; schmelzendes Aetzkali entwickelt daraus Anilin. — Bei schwachem Erwärmen des Chloracetyls mit Zink in einer verschlossenen Röhre wird das Metall lebhaft angegriffen, und es bildet sich eine braune theerartige Substanz; Wasser scheidet aus letzterer braune, beim Erwärmen pechartig zusammenklebende Flocken ab, unter Entwickelung eines eigenthümlichen ätherartigen Geruchs, und Chlorzink ist in der Lösung enthalten. Bei Einwirkung von Chloracetyl auf Schwefelblei geht eine farblose, unangenehm nach Katzenharn riechende Flüssigkeit über, welche vielleicht Schwefelacetyl ist.

Wasserfreie organische Säuren.

Zur Darstellung von *Chlorbutyryl* $C_8H_7ClO_2$ setzt man 2 Th. gut getrocknetes butters. Natron allmälig zu 1 Th. Phosphoroxychlorid, unterwirft das Gemenge der Destillation, und rectificirt das Destillat über sehr wenig butters. Natron bei möglichst niedriger Temperatur. Das Chlorbutyryl ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, schwerer als Wasser, nach Buttersäure und Chlorwasserstoff riechend, bei 95° ohne Zersetzung siedend; mit Wasser zersetzt es sich, unter weniger lebhafter Einwirkung als das Chloracetyl, zu Buttersäure und Salzsäure. — Mit Anilin giebt es unter lebhafter Einwirkung und gleichzeitiger Bildung von Salzsäure *Butyranilid* $C_{20}H_{13}NO_2$, welches auch bei der Einwirkung wasserfreier Buttersäure auf Anilin sich bildet; nach Entfernung des überschüssigen Anilins mit salzsäurehaltigem Wasser bleibt ein Oel, welches manchmal tagelang flüssig bleibt, aber beim Schütteln erstarrt; aus der Lösung desselben in siedendem schwachem Weingeist krystallisirt das Butyranilid in perlmutterglänzenden Blättern, die bei etwa 90° schmelzen, ohne Zersetzung flüchtig sind, sich in Wasser nicht, in Alkohol und in Aether leicht lösen, und sich gegen Kali ganz so wie das Acetanilid verhalten.

Wasserfreie organische Säuren.

Werden äquivalente Gewichtsmengen getrocknetes benzoës. Natron und Chlorbenzoyl auf 130° erwärmt, so entsteht eine klare Lösung, und bei einigen Graden über 130° scheidet sich Chlornatrium ab; die erkaltete Masse hinterläfst nach dem Auswaschen mit Wasser und mit Lösung von kohlens. Natron reine *wasserfreie Benzoësäure* $C_{28}H_{10}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_3 \\ C_{14}H_5O_3 \end{matrix}\right\}$. Sehr rasch läfst sich diese Substanz darstellen durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf ein ungefähr gleiches Gewicht entwässertes neutrales oxals. Kali; beim Erwärmen der Mischung unter fortwährendem Umschwenken verschwindet der Geruch nach Chlorbenzoyl, und es bilden sich Chlorkalium, das aus der erkalteten Masse durch kaltes Wasser ausgezogen wird, und wasserfreie Benzoësäure ($2\,[KO,\ C_2O_3] + 2\ C_{14}H_5ClO_2 = 2\ KCl + C_{28}H_{10}O_6 + 2\ CO + 2\ CO_2$). Die vortheilhafteste Darstellung beruht auf der Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf überschüssiges (etwas mehr als die 5fache Menge) benzoës. Natron (vgl. S. 443); man setzt das erstere dem letzteren, fein gepulverten Salz unter fortwährendem Umrühren allmälig zu, erwärmt auf 150°, bis der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist, und wascht dann das Product mit kaltem, mit etwas kohlens. Natron oder Aetzammoniak versetzten Wasser. Zur Reinigung der wasserfreien Benzoësäure kann man sie aus Alkohol umkrystallisiren; bei dem Erkalten der siedend gesättigten Lösung scheidet sie sich ölartig ab und erstarrt dann allmälig zu farblosen schiefen Prismen (möglichst wenig Alkohol ist anzuwenden, weil bei längerer Einwirkung von Alkohol auf die gelöst bleibende wasserfreie Benzoësäure sich Benzoëäther bildet). Gröfsere Mengen reinigt man besser durch Destillation; sie destillirt unverändert bei etwa 310°, und geht als farbloses Oel über, welches zu spitzen Rhomben oder nadelförmigen Prismen erstarrt (diese riechen schwach nach bitteren Mandeln, durch Beimischung einer Spur eines Zersetzungsproducts). Auch durch Schmelzen, theilweises Erstarrenlassen

und Abgiefsen des noch Flüssigen kann man die wasserfreie Benzoësäure in deutlichen Krystallen erhalten. Sie ist unlöslich in kaltem Wasser, löslich in Alkohol und in Aether; die frisch bereiteten Lösungen reagiren neutral. Sie schmilzt bei 42°; unter Wasser geschmolzen bleibt sie, auch beim Bewegen, lange flüssig. Durch siedendes Wasser wird sie langsam zu gewöhnlicher (gewässerter) Benzoësäure, rascher durch ätzende Alkalien. Ammoniak wirkt in der Kälte nicht auf sie ein; bei dem Erhitzen tritt Lösung ein, und beim Erkalten der concentrirten Lösung scheiden sich Krystalle von Benzamid aus, während viel benzoës. Ammoniak gelöst bleibt. Auch Anilin löst die wasserfreie Benzoësäure erst bei Erwärmung; es entwickelt sich dann Wasser und das Product erstarrt beim Erkalten zu prächtigen Krystallblättern von *Benzanilid* $C_{26}H_{11}NO_2$, welche Verbindung Gerhardt schon früher (1) durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Anilin erhalten hatte.

Wasserfreie organische Säuren.

Wasserfreie Zimmtsäure $C_{36}H_{14}O_6 = \begin{Bmatrix} C_{18}H_7O_3 \\ C_{18}H_7O_3 \end{Bmatrix}$ wird in derselben Weise wie die wasserfreie Benzoësäure erhalten, am besten durch Einwirkung von 1 Theil Phosphoroxychlorid auf 6 Theile gut getrocknetes zimmts. Natron. Sie scheidet sich beim Erkalten der alkoholischen Lösung als weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Krystallpulver ab; sie ist unlöslich in Wasser, fast unlöslich in kaltem Alkohol, und löst sich auch in siedendem Alkohol nur wenig; sie schmilzt bei 127°; durch siedendes Wasser wird sie zu sauer reagirender gewöhnlicher Zimmtsäure.

Wasserfreie Cuminsäure $C_{40}H_{22}O_6 = \begin{Bmatrix} C_{20}H_{11}O_3 \\ C_{20}H_{11}O_3 \end{Bmatrix}$ erhält man in derselben Weise wie wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure (S. 448), bei Anwendung gleicher Theile cumins. Natrons und Chlorcumyls, welches letztere nach Cahours' Verfahren (2) bereitet wird; aus dem syrupdicken Product

(1) J. pharm. [3] IX, 412; Berzelius' Jahresber. XXVII, 363. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 534.

Wasserfreie organische Säuren.

zieht man, nach Entfernung des Chlornatriums durch heifses Wasser, die wasserfreie Cuminsäure durch Aether aus; bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung scheidet sich noch etwas Chlornatrium ab, wefshalb der Rückstand nochmals mit Aether behandelt und das Filtrat zur Trockne gebracht wird. Die hier als Rückstand bleibende wasserfreie Cuminsäure ist ein dickes, farbloses oder wenig gefärbtes, geschmackloses, schwach nach den Aethern fetter Säuren riechendes Oel, in welchem sich sehr langsam glänzende rhombische Kryställchen bilden. An feuchter Luft wird sie allmälig zu Krystallen von gewöhnlicher (gewässerter) Cuminsäure. In wässerigem Ammoniak zertheilt wird sie allmälig zu festem *Cuminamid* $C_{20}H_{13}NO_2$, welches früher von Field (1) in anderer Weise dargestellt worden war.

Wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure (Cuminsäure-Benzoësäure) $C_{34}H_{16}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_3 \\ C_{20}H_{11}O_3 \end{matrix}\right\}$ bildet sich bei Einwirkung von 15 Theilen Chlorbenzoyl auf 20 Theile getrocknetes cumins. Natron; die Erwärmung bei der Einwirkung ist hinreichend, das Gemenge flüssig zu machen; bei weiterem Erhitzen, bis der Geruch nach Chlorbenzoyl verschwunden ist, bleibt eine nach dem Erkalten syrupdicke, kaum gefärbte Masse, aus welcher man durch schwaches Erwärmen mit Wasser das Chlornatrium auszieht; aus dem rückständigen dicken Oel zieht man nach dem Waschen mit Lösung von kohlens. Natron und mit Wasser die wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure mit alkoholfreiem Aether aus, und verjagt das Lösungsmittel und Feuchtigkeit durch gelindes Erwärmen. Die wasserfreie Benzoësäure-Cuminsäure ist ein dickflüssiges, fast farbloses, geruchloses Oel von 1,115 spec. Gew. bei 23°, welches in einem offenen Gefäfse erwärmt sich unzersetzt zu verflüchtigen scheint, bei der Destillation aber zersetzt wird (eine butterartige, sauer reagirende Masse condensirt sich); im feuchten Zu-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 588.

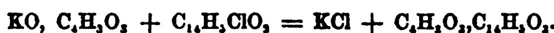
stand aufbewahrt wird sie allmälig sauer reagirend, durch Alkalien wird sie zu benzoës. und cumins. Salz. — Wie die vorhergehende Verbindung wird auch die *wasserfreie Benzoësäure-Zimmtsäure* $C_{32}H_{12}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{14}H_5O_3 \\ C_{18}H_7O_3 \end{matrix}\right\}$ dargestellt (aus 7 Theilen Chlorbenzoyl und 10 Theilen getrocknetem zimmts. Natron); sie ist ein der vorhergehenden Verbindung ähnliches und sich entsprechend verhaltendes Oel von 1,184 spec. Gew. bei 23°; bei der Destillation desselben geht neben einer sauren Substanz ein nach Cinnamen riechendes Oel über, in welchem sich allmälig Krystalle von wasserfreier Benzoësäure bilden. **Wasserfreie organische Säuren.**

Wasserfreie Essigsäure-Benzoësäure $C_{18}H_8O_6 = \left\{\begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_{14}H_5O_3 \end{matrix}\right\}$ bildet sich bei Einwirkung von Chloracetyl (S. 444) auf getrocknetes benzoës. Natron; es wird hierbei so viel Wärme frei, dafs es unnöthig ist, zu erhitzen. Das syrupartige Product giebt nach dem Waschen mit Wasser und mit Lösung von kohlens. Natron die Doppelsäure als ein neutrales, angenehm nach spanischem Wein riechendes Oel, welches specifisch schwerer ist als Wasser. Sie läfst sich durch Lösen in Aether und Verdunsten des Lösungsmittels reinigen; durch siedendes Wasser wird sie allmälig sauer reagirend, durch caustische und selbst durch kohlens. Alkalien schnell zu essigs. und benzoës. Salz. Bei der Destillation beginnt sie bei 150° zu sieden; unter fortwährendem Steigen des Siedepunkts destillirt wasserfreie Essigsäure über und bei 280° bleibt ein braungefärbter Rückstand von wasserfreier Benzoësäure. — *Wasserfreie Essigsäure-Cuminsäure* $C_{24}H_{14}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_4H_3O_3 \\ C_{20}H_{11}O_3 \end{matrix}\right\}$ wird in derselben Weise aus Chloracetyl und cumins. Natron dargestellt; in ihren Eigenschaften und ihrem Verhalten ist sie der vorhergehenden Verbindung ähnlich; ebenso auch die *wasserfreie Essigsäure-Zimmtsäure*, die sich bei Einwirkung von Chloracetyl auf zimmts. Natron bildet, aber wenig beständig ist, so dafs

Wasserfreie organische Säuren.

sie schon beim Waschen mit einer Lösung von kohlens. Natron Zersetzung erleidet.

Wasserfreie Essigsäure $C_8H_6O_6 = \begin{Bmatrix} C_4H_3O_3 \\ C_4H_3O_3 \end{Bmatrix}$, die bei dem Erhitzen von Essigsäure-Benzoësäure bis auf 150° übergeht, entsteht auch bei dem Erhitzen von (tropfenweise zutretendem) Chlorbenzoyl mit überschüssigem essigs. Natron. Auch in diesem Falle bildet sich zuerst Essigsäure-Benzoësäure, die dann zu übergehender wasserfreier Essigsäure und den Zersetzungsproducten der zurückbleibenden wasserfreien Benzoësäure wird :


$$KO,\ C_4H_3O_3 + C_{14}H_5ClO_2 = KCl + C_4H_3O_3, C_{14}H_5O_3.$$


$$2\ (C_4H_3O_3, C_{14}H_5O_3) = C_8H_6O_6 + C_{28}H_{10}O_6.$$

In dem Rückstand ist, als Zersetzungsproduct der wasserfreien Benzoësäure durch das überschüssige essigs. Kali, saures benzoës. Kali enthalten; bei dem Zertheilen des Rückstands in Wasser erhält man eine unlösliche oder wenig lösliche Masse, die nach dem Waschen und Trocknen aus vielem siedendem Alkohol umkrystallisirt farblose, perlmutterglänzende, sauer reagirende, in kaltem Wasser wenig, in alkalischen Flüssigkeiten leicht lösliche Krystallblätter von *saurem benzoës. Kali*, $KO, C_{14}H_5O_3 + HO, C_{14}H_5O_3$ giebt. — Für die Darstellung gröfserer Mengen wasserfreier Essigsäure läfst man besser rohes Phosphoroxychlorid, wie es bei der Darstellung des Chlorbenzoyls aus Benzoësäure und Phosphorchlorid PCl_5 nach Cahours' (1) Verfahren als Nebenproduct erhalten wird, tropfenweise zu geschmolzenem essigs. Kali treten, und das zuerst, ohne äufsere Erwärmung Uebergehende wiederholt auf essigs. Kali einwirken (bei diesen Rectificationen mufs stark erhitzt werden, da die wasserfreie Essigsäure mit essigs. Kali eine nur bei hoher Temperatur sich zersetzende Verbindung eingeht); zuletzt rectificirt man das Product für sich, mit Beseitigung des vor 137,5° Uebergehenden. (Aus 400 Grm.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 532.

essigs. Kali und 150 Grm. rohem Phosphoroxychlorid erhielt Gerhardt so etwa 100 Grm. wasserfreie Essigsäure.) Auch bei tropfenweisem Zutritt von Phosphorchlorid PCl_3 zu der doppelten Menge geschmolzenen essigs. Kalis destillirt, im Anfang schon ohne äufsere Erwärmung, wasserfreie Essigsäure über, die sich durch Rectification über essigs. Kali reinigen läfst. Die wasserfreie Essigsäure ist eine farblose, leicht bewegliche, das Licht stark brechende Flüssigkeit, die aufserordentlich stark, an wasserfreie Essigsäure und zugleich an Weifsdorn-Blüthen erinnernd, riecht; ihr spec. Gew. ist 1,073 bei 20°,5, ihr Siedepunkt constant bei 137°,5 bei 750^{mm} Barometerstand (ihr Dampf greift die Augen stark an), ihre Dampfdichte nach dem Versuch = 3,47, nach der Berechnung für eine Condensation auf 4 Volume = 3,52. An feuchter Luft wird sie sauer reagirend. Mit Wasser mischt sie sich zuerst nicht; beim Umschütteln oder Erwärmen löst sie sich darin allmälig. In Berührung mit Anilin wird sie unter beträchtlicher Wärmeentwickelung zu *Acetanilid* $C_{16}H_9NO_2$ (vgl. S. 444), welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt (bei Anwendung eines geringen Ueberschusses der wasserfreien Säure bildet sich kein Anilinsalz). — Rauchende Schwefelsäure erhitzt sich mit wasserfreier Essigsäure; es entwickelt sich Kohlensäure und es bildet sich eine gepaarte Verbindung, deren Bleisalz gummiartig ist. — Beim Zusammenbringen von Kalium und wasserfreier Essigsäure tritt lebhafte Einwirkung ein; das bei allmäligem Eintragen von Kalium sich entwickelnde Gas entzündet sich nicht, und nach einiger Zeit wird die Flüssigkeit zu einer aus Nadeln bestehenden Masse; zugleich bildet sich eine angenehm ätherartig riechende Substanz. Die nadelförmige Verbindung, *essigs. Kali mit wasserfreier Essigsäure*, 2 ($KO, C_4H_3O_3$) + $C_8H_6O_6$, bildet sich auch bei dem Auflösen von geschmolzenem essigs. Kali in siedender wasserfreier Essigsäure; bei dem Erkalten krystallisiren farblose Nadeln, die leichtlöslich in Wasser sind, doch weniger leicht zerfliefsen als einfach-essigs. Kali; beim Er-

Wasserfreie organische Säuren.

Wasserfreie organische Säuren.

hitzen der trockenen Verbindung verflüchtigt sich wasserfreie Essigsäure. — Fein granulirtes Zink wirkt auch bei 100° nur langsam auf die wasserfreie Essigsäure ein; es entwickelt sich Wasserstoffgas mit den Dämpfen der eben erwähnten ätherartig riechenden Substanz, und ein lösliches Zinksalz scheidet sich in mikroscopischen Krystallen ab.

Wasserfreie Ameisensäure liefs sich nicht darstellen. Chlorbenzoyl wirkt auf entwässertes ameisens. Natron in der Kälte fast gar nicht ein; bei schwachem Erwärmen entwickelt sich reines Kohlenoxydgas, und gewöhnliche Benzoësäure, die theilweise sublimirt, und Chlornatrium bilden sich ($NaO, C_2HO_3 + C_{14}H_5ClO_2 = NaCl + C_{14}H_6O_4 + 2\,CO$), welcher Rückstand indessen stark nach Ameisensäure riecht. Auch bei gelindem Erhitzen von wasserfreier Benzoësäure mit ameisens. Natron sublimirt gewöhnliche Benzoësäure unter gleichzeitiger Entwickelung von Kohlenoxydgas; das Gemenge riecht gleichfalls stark nach Ameisensäure.

Wasserfreie Buttersäure $C_{16}H_{14}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_8H_7O_3 \\ C_8H_7O_3 \end{matrix}\right\}$ wird leicht erhalten durch Einwirkung von 2 Theilen Phosphoroxychlorid auf 4 Theile getrocknetes butters. Natron, wobei man wie bei der Darstellung der wasserfreien Essigsäure verfährt. Das Product wird überdestillirt, das Destillat über butters. Natron und dann für sich rectificirt, bei welcher letztern Rectification nur das bei 190° Uebergehende aufgesammelt wird (das bei niedrigerer Temperatur Uebergehende enthält gewöhnliche Buttersäure). Auch durch Destillation einer Mischung von 5 Theilen Chlorbenzoyl und 8 Theilen getrockneten butters. Natrons erhält man wasserfreie Buttersäure, die in der eben angegebenen Weise gereinigt wird. Die wasserfreie Buttersäure ist eine farblose, leicht-bewegliche, das Licht stark brechende, bei ungefähr 190° siedende Flüssigkeit von 0,978 spec. Gew. bei 12°,5 und starkem, an den des Buttersäureäthers erinnerndem Geruch; die Dampfdichte wurde = 5,38 gefunden, sie berechnet sich für eine Condensation auf 4 Volume = 5,44.

Wasserfreie organische Säuren.

Durch feuchte Luft wird die wasserfreie Buttersäure allmälig zu gewöhnlicher (gewässerter); mit Wasser mischt sie sich nicht sogleich. Mit Anilin bildet sie unter Wärmeentwicklung *Butyranilid* (vgl. S. 445).

Die *wasserfreie Valeriansäure* stellte Chiozza (1) nach Gerhardt's Verfahren dar, durch Einwirkung von 1 Theil Phosphoroxychlorid auf 6 Theile valerians. Kali (durch Eindampfen der alkoholischen Lösung und Schmelzen des Rückstands rein erhalten); das Einwirkungsproduct, ein dickes Oel, giebt nach dem Behandeln mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlens. Natron und dann mit Aether eine ätherische Lösung, die bei dem Verdunsten die wasserfreie Valeriansäure hinterläfst. Diese ist ein farbloses, ziemlich bewegliches Oel, specifisch leichter als Wasser; sie siedet ohne Zersetzung bei etwa 215°. Frisch bereitet riecht sie schwach und nicht unangenehm; zwischen den Händen zerrieben ertheilt sie diesen einen anhaltenden Geruch nach gewöhnlicher Valeriansäure. Ihr Dampf greift die Augen an und reizt zum Husten. Durch siedendes Wasser wird sie langsam, durch Alkalien rasch zu gewöhnlicher Valeriansäure. Mit Anilin zusammengebracht wird sie zu *Valeranilid* $C_{22}H_{15}NO_2$, welches in glänzenden rectangulären Blättern krystallisirt, bei 115° schmilzt, bei 220° grofsentheils unverändert überdestillirt, in siedendem Wasser zu klaren Tropfen schmilzt, sich aber darin nur wenig löst, in Alkohol und in Aether leicht löslich ist (bei dem Erkalten der Lösung in siedendem verdünntem Weingeist scheidet es sich manchmal in öligen Tropfen ab, die lange Zeit flüssig bleiben, bei Bewegung des Gefäfses aber sogleich erstarren); concentrirtes siedendes wässeriges Kali wirkt nur schwierig darauf ein, schmelzendes Aetzkali entwickelt daraus Anilin. — Chiozza erhielt auch *wasserfreie Valeriansäure-Benzoësäure* $C_{24}H_{14}O_6 = \left\{\begin{matrix}C_{10}H_9O_3\\C_{14}H_5O_3\end{matrix}\right\}$ durch Ein-

(1) Compt. rend. XXXV, 568; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 106; J. pr. Chem. LVIII, 28; Chem. Gaz. 1853, 52.

Wasserfreie organische Säuren.

wirkung von Chlorbenzoyl auf valerians. Kali, als eine neutrale ölartige Flüssigkeit von gröfserem spec. Gew. als Wasser, deren Geruch dem der wasserfreien Valeriansäure ähnlich ist, deren Dampf beifsend wirkt und zu Thränen reizt; sie zerfällt bei der Destillation zu wasserfreier Benzoësäure und wasserfreier Valeriansäure; mit alkalischen Flüssigkeiten bildet sie benzoës. und valerians. Salz.

Chiozza (1) enthielt ferner *wasserfreie Caprylsäure* $C_{32}H_{30}O_6 = \left\{\begin{matrix} C_{16}H_{15}O_3 \\ H_{16}C_{15}O_3 \end{matrix}\right\}$, durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf capryls. Baryt, welcher nach Fehling's Methode (2) aus Cocosnufsöl dargestellt war. Die Einwirkung findet unter schwacher Wärmeentwickelung statt, und aus der entstehenden teigigen Masse läfst sich die wasserfreie Caprylsäure durch alkoholfreien Aether leicht ausziehen; die ätherische Lösung wird mit einer schwachen Lösung von caustischem Kali behandelt, und nach dem Trocknen durch Chlorcalcium im Wasserbade abgedampft. Die so erhaltene wasserfreie Caprylsäure ist eine farblose, leicht bewegliche, sich fettig anfühlende ölartige Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, ekelhaft, an den Geruch der Früchte des Johannisbrodbaums erinnernd riechend; erhitzt giebt sie Dämpfe, welche die Kehle reizen und aromatischer riechen als die kalte Flüssigkeit; in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz gesteht sie zu einer weifsen Masse von mikroscopisch-krystallinischer Textur, die bei einigen Graden unter 0° wieder flüssig wird. Sie siedet bei etwa 280°; der Siedepunkt steigt auf 290° bei dunkler Färbung und Zersetzung des Rückstandes. Siedendes Wasser wirkt auf sie nicht ein; bei längerem Verweilen an feuchter Luft wird sie theilweise zu gewöhnlicher (gewässerter) Caprylsäure; mit Kalilösung bildet sie beim Erhitzen capryls. Kali. Mit Anilin erwärmt sie sich schwach, und die Mi-

(1) Compt. rend. XXXV, 865; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 229; J. pr. Chem. LVIII, 219; Pharm. Centr. 1853, 41. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIII, 390; Berzelius' Jahresber. XXVI, 619.

Wasserfreie organische Säuren.

schung wird nach einigen Tagen zu einer butterartigen Masse, aus welcher indeſs das *Caprylanilid* nicht rein erhalten werden konnte. — *Wasserfreie Pelargonsäure* $C_{36}H_{34}O_{6}$ $= \left\{\begin{matrix} C_{18}H_{17}O_{3} \\ C_{18}H_{17}O_{3} \end{matrix}\right\}$ wurde ebenso dargestellt; sie ist ein farbloses Oel, specifisch leichter als Wasser; sie riecht in der Kälte schwach und an ranzige Butter erinnernd, in siedendem Wasser giebt sie aromatisch, schwach weinartig riechende Dämpfe (für sich auf Glas erhitzt verbreitet sie stechende, nach verbranntem Fett riechende Dämpfe). Bei 0° gesteht sie zu einer Masse feiner Nadeln, die bei + 5° wieder schmelzen; durch siedendes Wasser wird sie nicht verändert. — Auch die *wasserfreie Pelargonsäure-Benzoësäure* $C_{32}H_{22}O_{6} = \left\{\begin{matrix} C_{18}H_{17}O_{3} \\ C_{14}H_{5}\ O_{3} \end{matrix}\right\}$ erhielt Chiozza; sie ist ein farbloses, der wasserfreien Pelargonsäure sehr ähnliches Oel, schwerer als Wasser; sie wird bei einigen Graden unter 0° zu einer butterartigen Masse, und schmilzt beim Herausnehmen aus der Kältemischung sofort wieder. Erhitzt stöſst sie stark stechende Dämpfe aus, und zersetzt sie sich dann zu wasserfreier Pelargonsäure und wasserfreier Benzoësäure, unter Bildung einiger anderer Zersetzungsproducte. Durch Alkalien wird sie zu pelargons. und benzoës. Salz; in einem Tropfen derselben bilden sich an feuchter Luft Kryställchen von gewöhnlicher Benzoësäure.

Gerhardt hat ferner (1) *wasserfreie Nitrobenzoësäure* dargestellt, durch Einwirkung von 1 Theil Phosphoroxychlorid auf 8 Theile getrocknetes nitrobenzoës. Natron; bei dem Erwärmen der Mischung auf 150°, bis aller Geruch nach Chlornitrobenzoyl verschwunden ist, und Waschen des Products mit kaltem Wasser bleibt eine weiſse, in siedendem Alkohol und Aether fast unlösliche Masse, die erst bei höherer Temperatur schmilzt, als die gewöhnliche Nitro-

(1) In der S. 441 angef. Abhandl.

Wasserfreie organische Säuren.

benzoësäure, aber in letztere bei dem Waschen leicht übergeht. — Die *wasserfreie Benzoësäure-Nitrobenzoësäure* ist beständiger; sie wird leicht erhalten durch Einwirkung von 5 Theilen Chlorbenzoyl auf 7 Theile getrocknetes nitrobenzoës. Natron; nach gelinder Erwärmung entsteht eine in der Wärme syrupartige, beim Erkalten erstarrende Masse, welche man durch Erwärmen mit wenig Wasser vom Chlornatrium befreit, mit Lösung von kohlens. Natron wascht, und, nach dem Trocknen des Rückstands, in wenig siedendem Alkohol löst, wo sich die wasserfreie Doppelsäure beim Erkalten krystallinisch abscheidet. — Bei Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf getrocknetes salicyls. Natron entwickelt sich stets Chlorwasserstoff, auch wenn beide Substanzen genau nach Aequivalenten (1 Aeq. des ersteren auf 6 Aeq. des letzteren) angewendet werden; es entsteht eine harte, dem Gefäfs fest anhängende Masse, die mit Wasser erwärmt zähe wird. Die zähe Masse löst sich theilweise in siedendem Alkohol, und aus dieser Lösung scheidet sich beim Erkalten die *wasserfreie Salicylsäure* als ein dickes, erst nach langer Zeit erstarrendes Oel ab. Der in Alkohol unlösliche Theil der zähen Masse ist getrocknet ein weifses amorphes Pulver, welches durch siedendes Wasser nicht angegriffen, durch siedenden Aether nicht gelöst wird, in der Wärme schmilzt und beim Erkalten zu einer durchsichtigen Masse erstarrt; die Zusammensetzung desselben ist $C_{28}H_8C_8$, wasserfreie Salicylsäure ($C_{28}H_{10}O_{10}$) — 2 HO; an das in ähnlicher Beziehung zu der Milchsäure stehende Lactid erinnernd, nennt Gerhardt diese Substanz *Salicylid*. Die Einwirkung des Phosphoroxychlorids auf salicyls. Natron erklärt er durch das Schema 4 (NaO, $C_{14}H_5O_5$) $+ PO_2Cl_3 = C_{28}H_8O_8 + C_{28}H_{10}O_{10} + NaCl + 3\ NaO, PO_5 + 2\ HCl$. Siedende Lösung von kohlens. Natron wirkt auf das Salicylid nicht ein, siedendes wässeriges Ammoniak langsam; durch Einwirkung von Kali wird es ziemlich schnell zu salicyls. Kali. Gerhardt theilt noch eine Beobachtung von Socoloff mit, wonach bei tropfenweisem

Wasserfreie organische Säuren.

Zusatz von Phosphorchlorid PCl_5 zu salicyls. Natron bedeutende Erwärmung, Entwickelung von Salzsäure und Bildung von viel Phenol eintritt; bei der Destillation erhält man ein chlorhaltiges Oel, aus welchem Wasser etwas Salicylsäure fällt, und welches neben dem überschüssig angewendeten Phosphorchlorid wahrscheinlich das wahre Chlorsalicyl enthält. — Bei Einwirkung von Chlorbenzoyl auf salicyls. Natron bildet sich eine zähe, schwierig zu reinigende Masse, welche *wasserfreie Benzoësäure-Salicylsäure* enthält und durch siedendes Wasser schnell zu einer Mischung dieser beiden Säuren im gewöhnlichen (gewässerten) Zustand wird. Bei dem Erhitzen der wasserfreien Doppelsäure giebt sie, neben einigen in Aetzkali löslichen Producten, eine unlösliche Substanz, welche bei dem Behandeln des durch Erhitzen der wässerfreien Doppelsäure sich bildenden Products mit siedender Kalilösung sich als ein farbloses Oel oben ausscheidet, das beim Erkalten erstarrt; beim Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol erhält man diese Substanz in kleinen, bei etwa 70° schmelzenden, nach Geranien riechenden Nadeln. Sie ist *Benzoyl* $C_{28}H_{10}O_4$, identisch mit der von Ettling (1) bei trockener Destillation des benzoës. Kupferoxyds erhaltenen Substanz; durch schmelzendes Aetzkali wird sie unter Wasserstoffentwickelung zu benzoës. Kali. — Chloracetyl (S. 444) wirkt schon in der Kälte heftig auf salicyls. Natron ein; die Mischung wird zuerst flüssig, nach einigen Augenblicken fest; sie enthält *wasserfreie Essigsäure-Salicylsäure*, die schon durch die Einwirkung verdünnter Lösung von kohlens. Natron zu gewöhnlicher Essigsäure und Salicylsäure wird.

Gerhardt hebt hervor, dafs bei Einwirkung von Ammoniak auf die hier beschriebenen wasserfreien Säuren, die sich von einbasischen Säuren ableiten, 1 Atomgew. der Säure mit 2 Atomgew. Ammoniak 2 Atomgew. neutrales Amid und 2 Atomgew. Wasser (wenn die in diesem

(1) Ann. Ch. Pharm. LIII, 89.

Wasserfreie organische Säuren. Jahresbericht gebräuchlichen Atomgewichte angenommen werden) giebt, während 1 Atomgew. einer zweibasischen Säure mit 2 Atomgew. Ammoniak 1 Atomgew. des Ammoniaksalzes einer Aminsäure giebt. Für die s. g. wasserfreien einbasischen Säuren hält er es für erwiesen, dafs für sie, im isolirten Zustand dargestellt, die Formeln zu verdoppeln sind, welche man früher für die hypothetisch-wasserfreie Benzoësäure, die hypothetisch-wasserfreie Essigsäure u. s. f. angenommen hatte. Die Bildung derselben durch doppelte Wahlverwandtschaft, die Existenz von wasserfreien Doppelsäuren beweisen ihm, dafs die wasserfreien einbasichen Säuren durch Zusammentreten von zwei Atomengruppen, deren jede als in Salzen enthalten betrachtet werden kann, entstehen. Er betrachtet die Bildung dieser wasserfreien Säuren als analog der Bildung der zusammengesetzten Aetherarten und der Bildung der s. g. einfachen Aetherarten, wenn man für letztere die von Gerhardt selbst aufgestellten, durch die Versuche von Williamson (1) und von Chancel (2) unterstützten Ansichten annimmt. Weiter noch knüpft Gerhardt hieran Betrachtungen über die Constitution und Classification der organischen Verbindungen überhaupt, die bereits S. 431 besprochen wurden.

Mellithsäure. Karmrodt (3) hat mehrere neue melliths. Salze untersucht. Die zu ihrer Bereitung verwandte Mellithsäure war auf die bekannte Art aus dem Silbersalze dargestellt, mit aller Vorsicht, sie ammoniakfrei zu erhalten. — Palladiumoxydul, aus dem Chlorür durch kohlens. Natron in der Siedebitze ausgefällt, neutralisirt die Mellithsäure vollständig; die braune Flüssigkeit giebt selbst bei Syrupconsistenz keine Krystalle, zur Trockne abgedampft hinterläfst sie amorphes braunes *melliths. Palladiumoxydul.* Dieses bildet mit Ammoniak eine farblose Lösung, die beim Verdunsten farblose,

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 459; f. 1851, 510. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 460. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 164; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 225.

oft zu 2 oder 3 verwachsene rhombische Prismen einer Mellithsäure.
Verbindung PdO, C_4O_3 + 2 NH_3, 2 HO giebt (bei 150°
geht das Wasser vollständig, zugleich auch etwas Ammoniak weg). Trockenes Palladiumchlorür giebt mit concentrirter wässeriger Mellithsäure eine braune Lösung; Ammoniak fällt aus letzterer rothes Palladiumchlorür-Ammoniak, das bei geringem Ueberschufs von Ammoniak sich in der Wärme leicht wieder löst, und bei dem Verdunsten dieser Lösung bilden sich zarte spiefsige Krystalle, die bei 100° 7,6 pC. Wasser verloren und 32,9 pC. Palladium ergaben. Melliths. Palladiumoxydul-Natron krystallisirt aus der zur Syrupdicke abgedampften Lösung in Durchkreuzungszwillingen trigonaler Pyramiden (es ergab 34,0 pC. Palladium), melliths. Palladiumoxydul-Kali in undeutlichen, zerfliefslichen, warzenförmig gruppirten Prismen. — Salpeters. Quecksilberoxydul giebt mit melliths. Alkalien und mit freier Mellithsäure einen feinkörnigen weifsen, in Wasser fast unlöslichen, in Salpetersäure leichtlöslichen Niederschlag von *melliths. Quecksilberoxydul*, bei 100° getrocknet Hg_2O, C_4O_3 + 2 HO, bei 190° getrocknet wasserfrei. — Mellithsäure verbindet sich mit Quecksilberoxyd beim Zusammenreiben mit wenig Wasser und gelindem Erwärmen zu einer weifsen körnigen Masse. Melliths. Alkalien und auch die freie Säure geben mit salpeters. Quecksilberoxyd einen weifsen voluminösen Niederschlag von *melliths. Quecksilberoxyd*, bei 100° getrocknet HgO, C_4O_3 + 2 HO, bei 200° getrocknet wasserfrei, der sich in warmer Salpetersäure löst und aus dieser Lösung durch Ammoniak nicht wieder gefällt wird. — Wird Mellithsäurelösung mit kohlens. Nickeloxydul in der Wärme gesättigt, so scheidet sich *melliths. Nickeloxydul* als eine grasgrüne, halbflüssige Masse aus, die beim Erkalten trübe und fester, an der Luft hart und glasig wird, in Wasser schwer löslich, in verdünnter Salz- und Salpetersäure leicht löslich ist, und lufttrocken die Zusammensetzung NiO, C_4O_3 + 8 HO hat (bei 100° gehen 4, bei 180° weitere 3, bei 300° das

Mellithsäure. letzte At. Wasser weg). Die von diesem ausgeschiedenen Salz getrennte Flüssigkeit gab beim Verdunsten zarte rhombische Prismen NiO, $C_4O_3 + 3$ HO, die in Wasser leichter löslich waren. — *Melliths. Kobaltoxydul* scheidet sich beim Neutralisiren der warmen Säure mit kohlens. Kobaltoxydul als braune schmierige Masse ab, die, während des Erkaltens mit einem Glasstab bewegt, sich als körnig-krystallinisches Pulver absetzt; es löst sich in 37300 kaltem, in weniger heifsem Wasser, und scheidet sich beim Erkalten der letzteren Lösung als blafsröthliches, aus mikroscopischen rhombischen Prismen bestehendes Pulver ab; in beiderlei Form ist das Salz CoO, $C_4O_3 + 6$ HO. — Melliths. Ammoniak giebt mit schwefels. Eisenoxydul einen grünlichweifsen, beim Erwärmen verschwindenden Niederschlag; beim Kochen der Flüssigkeit schlägt sich basisches *melliths. Eisenoxydul*, 2 FeO, $C_4O_3 + 3$ HO, als citrongelbes Pulver nieder, das beim Trocknen olivengrün wird, aus mikroscopischen Krystallen mit den Flächen des Würfels und des Octaëders besteht, in Wasser schwer, in verdünnter Salzsäure leicht löslich ist, und bei 190° alles Wasser verliert. — Wird Mellithsäure mit kohlens. Manganoxydul gesättigt und die Flüssigkeit erwärmt, so scheidet sich *melliths. Manganoxydul*, MnO, $C_4O_3 + 6$ HO als weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes Pulver aus, welches sich in 800 Theilen heifsen Wassers, in weniger kaltem löst. *Melliths. Zinkoxyd* ZnO, $C_4O_3 + 5$ HO scheidet sich beim Neutralisiren wässeriger Mellithsäure mit kohlens. Zinkoxyd als weifses, aus rectangulären Prismen bestehendes Pulver aus, welches sich in kaltem Wasser ziemlich reichlich, in Wasser von 55 bis 60° weniger löst; erst bei 205° wird es wasserfrei. Alkohol fällt aus der Lösung dieses Salzes käsige, aus mikroscopischen Nadeln bestehende Flocken ZnO, $C_4O_3 + 3$ HO; letztres Salz ist viel leichter löslich, und wird schon bei 160° wasserfrei. — *Melliths. Magnesia* scheidet sich beim Neutralisiren der warmen wässerigen Säure mit kohlens. Magnesia in klaren öligen Tropfen ab, die

beim Erkalten trübe werden und an der Luft krystallinisch erstarren; das Salz ist MgO, $C_4O_3 + 6$ HO, verliert bei 150° 4 At. Wasser, bei 180° den Rest, löst sich wenig in Wasser. Die Lösung dieses Salzes wird durch Alkohol milchig getrübt und scheidet (wenn nicht zuviel Alkohol zugesetzt wurde) nach einiger Zeit kleine vierseitige Prismen ab, MgO, $C_4O_3 + 7$ HO. Mellithsäure.

Weingeistige Lösungen von Mellithsäure und Strychnin geben bei der Mischung *melliths. Strychnin* als weifsen krystallinischen Niederschlag, der sich in Alkohol gar nicht, in etwa 1500 Theilen kalten und 650 siedenden Wassers löst, und aus letzterer Lösung in seideglänzenden, büschelförmig vereinigten Prismen krystallisirt. Das Salz ergab 20,3 und 20,5 pC. Säure; es verlor bei 100° 1,2, bei 120° 1,7 pC. Wasser und zersetzte sich bei 170° unter gelber Färbung. — Alkoholische Chininlösung giebt mit Mellithsäure einen voluminösen Niederschlag von *mellitha. Chinin*, welches beim Waschen mit wässerigem Weingeist zu perlmutterglänzenden rhombischen Tafeln wird, in kaltem Wasser wenig löslich, in heifsem Wasser etwas löslicher ist, 37,5 und 38 pC. Säure ergab, bei 100° kein Wasser verliert, bei 130° unter schwefelgelber Färbung Wasser und Ammoniak verliert. — *Melliths. Cinchonin* ist dem Chininsalz ähnlich; es ergab 37,4 und 37,6 pC. Säure. — Kalte wässerige Mellithsäure wird durch Morphin vollkommen neutralisirt; die verdunstete Flüssigkeit hinterläfst das neutrale *melliths. Morphin* als amorphe bräunliche Masse. Bei dem Lösen von Morphin in heifser concentrirter Mellithsäurelösung scheidet sich bald ein weifses, aus mikroscopischen Nadeln bestehendes, in Alkohol und in Aether unlösliches, in Alkalien leicht lösliches, in kaltem Wasser etwas reichlicher als in heifsem lösliches Salz aus, das bei 110° 2 pC. an Gewicht verlor und 25,2 und 24,6 pC. Säure ergab. — Mit *Solanin* bildet Mellithsäure ein neutral reagirendes Salz, dessen Lösung sich beim Verdampfen zur Trockne zersetzt; der Abdampfrückstand giebt an Wasser freie Mellithsäure, und fast rei-

Mellithsäure. nes Solanin bleibt zurück. — *Melliths. Furfurin* setzt sich aus der mit Furfurin neutralisirten wässerigen Mellithsäure warzenförmig ab, und giebt beim Umkrystallisiren schöne monoklinometrische Prismen; es verlor zwischen 100 und 125° 5,7 pC. Wasser, und färbte sich schon bei 130° gelb. — Wässeriges Anilin giebt mit Mellithsäurelösung eine trübe Flüssigkeit, aus welcher sich der Benzoësäure ähnliche Blättchen absetzen; ebensolche bilden sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung von reinem Anilin in concentrirter wässeriger Mellithsäure. Das *melliths. Anilin* ist in Wasser löslich, auch in Alkohol (aus welcher letzteren Lösung es nicht wieder krystallisirt), verliert bei 100° Nichts an Gewicht, ergab 44,9 und 44,4 pC. Mellithsäure, und wird schon bei 105° unter Anilinverlust gelblich. — Eine Verbindung von Mellithsäure und Harnstoff liefs sich nicht erhalten.

Oxalsäure. Clapton (1) hat Versuche über die sauren oxals. Salze von Erden angestellt. — Bei der Mischung gleicher Quantitäten der gesättigten Lösungen von Oxalsäure und Chlorbaryum entsteht zuerst keine Trübung; nach etwa einer Minute beginnen sich reichlich Krystalle von saurem oxals. Baryt zu bilden. Diese sind spitze rhombische Plättchen, im leeren Raume getrocknet $BaO, C_2O_3 + HO, C_2O_3 + HO$; sie lösen sich in 336 Theilen Wasser von 15°,5 zu saurer Flüssigkeit; durch heifses Wasser werden sie zersetzt, durch alkalische Lösungen zu einfach oxals. Baryt, durch Alkohol oder Aether nicht verändert. Im leeren Raume getrocknet verlieren sie bei 100° Nichts an Gewicht, bei 177° geben sie Wasser, bei etwa 204° Oxalsäure ab, und bei höherer Temperatur werden sie unter Entwickelung von Kohlenoxydgas zu kohlens. Baryt. — Bei Mischung concentrirter Lösungen von Oxalsäure und Chlorstrontium schieden sich sogleich Krystalle (breite rhombi-

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 223; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 369; Pharm. Centr. 1853, 220.

sche Tafeln und kleine Octaëder) aus, deren Strontiangehalt zwischen dem des sauren und dem des neutralen Salzes lag. — Versuche, in ähnlicher Weise sauren oxals. Kalk und saure oxals. Magnesia darzustellen, gaben nur die neutralen Salze. Oxalsäure.

C. Schmidt (1) theilt eine Beobachtung mit, wonach sich bei einer Darstellung von rohem Aldehyd (durch Destillation gleicher Theile Braunstein, Schwefelsäure und 20 procentigen Weingeists) Oxaläther bildete, welcher bei der Einwirkung von Ammoniak-Aether Oxamid gab, das sich als weifses Krystallpulver über den Krystallen von Aldehyd-Ammoniak absetzte.

Bernsteinsäure.

Aus dem Bernsteinsäureäther hatte Cahours (2) durch Einwirkung von Chlor eine als $C_{16}HCl_{13}O_8$ betrachtete und als gechlorten Bernsteinsäureäther bezeichnete Verbindung erhalten, deren chemische Veränderungen durch Malaguti (3) weiter untersucht wurden. Laurent (4) hat die Veränderungen dieser Substanz und die Zusammensetzung der Veränderungsproducte dadurch in Uebereinstimmung mit seinen Ansichten über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen überhaupt zu bringen gesucht, dafs er von dem gechlorten Bernsteinsäureäther unter der Voraussetzung, derselbe sei $C_{16}Cl_{14}O_8$, ausgeht.

Fettsäure.

R. Wagner (5) betrachtet mit Gerhardt die Fettsäure mit der Bernsteinsäure, Oxalsäure u. a. als in Eine Reihe homologer zweibasischer Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ gehörend. Dessaignes' Beobachtung (6), dafs durch Einwirkung von Salpetersäure auf Buttersäure $C_8H_8O_4$ Bernsteinsäure $C_8H_6O_8$ entsteht, liefs Wagner vermuthen, dafs unter denselben Umständen aus Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$ Fettsäure $C_{20}H_{18}O_8$

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 330. — (2) Ann. ch. phys. [3] IX, 201; Berzelius' Jahresber. XXIV, 548. — (3) Ann. ch. phys. [3] XVI, 5; Berzelius' Jahresber. XXVI, 771. — (4) Compt. rend. XXXV, 381; Instit. 1852, 303; J. pr. Chem. LVIII, 19; Pharm. Centr. 1853, 13. — (5) J. pr. Chem. LVII, 435; Pharm. Centr. 1853, 89; Chem. Gaz. 1853, 155. — (6) Jahresber. f. 1850, 377.

Fettsäure. entstehe. Bei mehrtägigem Erhitzen von Rautenöl, welches als das Aldehyd der Caprinsäure betrachtet werden kann (1), mit der 3- bis 4fachen Menge verdünnter Salpetersäure bis zum schwachen Sieden, wobei die übergehende Säure von Zeit zu Zeit zurückgegossen und die verbrauchte ersetzt wurde, bildeten sich zwei Flüssigkeitsschichten; die obere bräunliche bestand aus oxydirtem und theilweise unverändertem Oel, in der unteren gelblichen sauren Schichte hatten sich reichliche weifse Flocken abgesetzt. Der Abdampfrückstand der unteren Schichte war erkaltet eine fettähnliche weifse Masse, nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Wasser weifse, schmelzbare und sublimirbare Blättchen, deren weingeistige Lösung mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd ein Bleisalz gab, dessen Oxydgehalt dem des fetts. Bleioxyds 2 PbO, $C_{20}H_{16}O_6$ entsprach. Wagner hält es hiernach mindestens für wahrscheinlich, dafs die aus dem Rautenöl entstandene Caprinsäure bei weiterer Einwirkung von Salpetersäure Fettsäure bildet; als Nebenproducte treten Pelargonsäure (in der oberen Schichte) und wahrscheinlich etwas Korksäure auf. — Er bespricht noch weiter im Allgemeinen die Ueberführung der Säuren $C_nH_nO_4$ in Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ durch Salpetersäure, und der Säuren $C_nH_{n-2}O_8$ in Säuren $C_{n-2}H_{n-2}O_4$ durch die Einwirkung von Kalihydrat.

Camphersäure. A. Loir (2) hat die *Methyläthercamphersäure* dargestellt, indem er in Malaguti's Verfahren zur Darstellung der Aethercamphersäure (3) Holzgeist an der Stelle von Weingeist anwendete. Die Methyläthercamphersäure krystallisirt bald in concentrisch gruppirten langen Nadeln, bald in sechs- oder vierseitigen Blättchen, bei langsamem Verdunsten der ätherischen Lösung in ziemlich grofsen, von einem geraden

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 720 f. — (2) Compt. rend. XXXV, 828; Instit. 1852, 285; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 196; J. pharm. [3] XXII, 288; Arch. ph. nat. XXI, 150; J. pr. Chem. LVIII, 278; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 307; Pharm. Centr. 1852, 710. — (3) Instit. 1836, 436; Ann. Ch. Pharm. XXII, 33; Berzelius' Jahresber. XVII, 329.

rhombischen Prisma sich ableitenden Krystallen. Die bei raschem Verdunsten der ätherischen Lösung sich ausscheidenden vierseitigen Blättchen zeigen hemiëdrische Flächen; die Lösungen der Säure drehen die Polarisationsebene des Lichtes nach rechts. Die Säure krystallisirt leicht aus den Lösungen in Alkohol, Aether und Chloroform; sie löst sich nur wenig in Wasser; ihre weingeistige Lösung röthet stark Lackmus. Sie schmilzt bei 68°, und giebt bei stärkerem Erhitzen wasserfreie Camphersäure, eine klebrige Flüssigkeit und einen kohligen Rückstand. Bei der Destillation der krystallisirten Säure mit Kalilösung geht Holzgeist über, und der Rückstand enthält camphers. Kali. Die Krystalle der Säure sind $C_{22}H_{18}O_8 = HO, C_2H_3O, C_{20}H_{14}O_6$. Camphersäure.

O. L. Erdmann (1) fand in den reifen Beeren von *Hippophaë rhamnoïdes* einen so reichlichen Gehalt an Aepfelsäure, dafs er sie als Material zur Darstellung dieser Säure empfiehlt. Dieselbe Säure fand H. Schwarz (2) in unreifen schlesischen Weintrauben (3). Aepfelsäure.

W. Baer (4) erhielt bei der Gährung von Vogelbeersaft, welcher mit kohlens. Kalk neutralisirt und mit Bierhefe versetzt war und bei gewöhnlicher Temperatur stehen blieb, nur sehr wenig Bernsteinsäure und vorzugsweise Milchsäure (5).

Im vorhergehenden Jahresberichte, S. 388, wurde bereits besprochen, dafs die Ansichten der Chemiker über die Asparaginsäure $C_8H_7NO_8$ in der Hinsicht getheilt sind, ob dieselbe, wie es die Zusammensetzung einiger ihrer Salze Asparaginsäure.

(1) J. pr. Chem. LV, 191. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 83. — (3) Winckler theilte mit (Jahrb. pr. Pharm. XXV, 65; Arch. Pharm. [2] LXXII, 310; Chem. Gaz. 1853, 32), in dem Wein von nicht ausgereiften Trauben aus der Bergstrafse neben Weinsäure und etwas Essigsäure eine eigenthümliche Säure gefunden zu haben, welche die physischen Eigenschaften der Aepfelsäure vereinigt mit dem chemischen Verhalten der Citronsäure besitze, und die er als *Para-Citronsäure* bezeichnet. — (4) Arch. Pharm. [2] LXIX, 147. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 393.

Asparaginsäure.

wahrscheinlich macht, als zweibasisch, oder, als die Aminsäure der zweibasischen Aepfelsäure, als einbasisch zu betrachten sei. Dessaignes (1) hat neuerdings Untersuchungen über mehrere Salze der Asparaginsäure angestellt. Er bereitet diese Säure durch dreistündiges Sieden von Asparagin mit überschüssiger Salzsäure, Abdampfen zur Trockne, wo ein Gemenge von Chlorammonium und einer Verbindung von Asparaginsäure mit Chlorwasserstoff (2) bleibt; der Rückstand wird in etwas Wasser gelöst und zur Hälfte mit Ammoniak neutralisirt; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich reichlich krystallisirte Asparaginsäure aus, die leicht zu waschen und zu reinigen ist. — Eine zu Syrupconsistenz eingedampfte neutrale Lösung von asparagins. Natron giebt grofse prismatische Krystalle, im leeren Raume getrocknet NaO, $C_8H_6NO_7 + 2\,HO$; 2 Aeq. Wasser entweichen bei 150 bis 160°; bei 170° wird das Salz unter Entwickelung von Ammoniak gelb. Eine mit einem Aequivalent Natron versetzte Lösung des vorhergehenden Salzes gab unter einer Glocke mit Kalk keine Krystalle. — Eine syrupdicke Lösung von asparagins. Kali gab mit der Zeit Krystalle, die sich von der Mutterlauge nicht befreien liefsen. Aus einer Lösung von gleichen Aequivalenten asparagins. Kali und asparagins. Natron krystallisirte nur das letztere Salz. — Mit Baryt bildet die Asparaginsäure zwei Salze. BaO, $C_8H_6NO_7 + 4\,HO$ (lufttrocken) krystallisirt in feinen seideartigen Nadeln, die bei 160° 4 Aeq. Wasser verlieren. Bei allmäligem Zusatz von Barythydrat zu einer heifsen und etwas concentrirten Lösung des vorhergehenden Salzes wird diese zu einer krystallinischen Masse; läfst man dieselbe nach Zusatz von Wasser einen Augenblick sieden und filtrirt, so scheiden sich aus dem erkalteten, vor Zutritt der Kohlensäure aus der Luft geschützten Filtrat glänzende Prismen ab, über

(1) Rev. scientif. industr. [4] I, 22; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 83. — (2) Jahresber. f. 1850, 415; f. 1851, 389.

Schwefelsäure getrocknet (wobei sie durchsichtig bleiben) 2 BaO, $C_8H_5NO_6 + 6$ HO; im leeren Raume verlieren dieselben 3, bei 160° 6 Aeq. Wasser. — Neutraler asparagins. Kalk trocknet zu einer gummiartigen Masse ein, ohne zu krystallisiren. Die mit schwach überschüssigem Kalk versetzte Lösung dieses Salzes giebt beim Verdunsten über Kalk schöne Prismen, durch Umkrystallisiren von etwas beigemengtem kohlens. Kalk befreit lufttrocken 2 CaO, $C_8H_5NO_6 + 8$ HO; im luftleeren Raume verliert dieses Salz Wasser, bei 160° getrocknet ist es wasserfrei. Die Salze von Baryt und Kalk, welche 2 Aeq. Basis enthalten, reagiren stark alkalisch, und Kohlensäure fällt aus ihren Lösungen die Hälfte der darin enthaltenen Basis. Als eine neutrale Lösung von asparagins. Baryt mit einem schwachen Ueberschufs an Kalk versetzt und dann filtrirt wurde, gab die Flüssigkeit erst Krystalle eines Salzes mit 2 Aeq. Baryt und dann solche mit 2 Aeq. Kalk; es bildete sich kein Doppelsalz. — Bei dem Vermischen der Lösungen von schwefels. Kupferoxyd und neutralem (1 Aeq. Basis enthaltendem) asparagins. Baryt erhält man eine dunkelviolette Flüssigkeit, die bei dem Erkalten seideartige blafsblaue, in Wasser wenig lösliche Krystalle 2 CuO, $C_8H_5NO_6 + 10$ HO ausscheidet (die Krystalle werden bei 160° wasserfrei und grün); die überstehende, nur wenig gefärbte Flüssigkeit enthält viele freie Schwefelsäure (2 [CuO, SO_3] + BaO, $C_8H_6NO_7$ = 2 CuO, $C_8H_5NO_6$ + BaO, SO_3 + HO, SO_3). Das asparagins. Kupferoxyd mit 1 Aeq. Basis existirt also nur in Lösung; das Kupferoxydsalz mit 2 Aeq. Basis löst sich in der Wärme in Asparaginsäure, und bringt wieder die violette Färbung hervor. — Beim Kochen von Asparaginsäure mit Quecksilberoxyd entsteht ein weifses Pulver, mit heifsem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet 2 HgO, $C_8H_6NO_7$. — Bei Zusatz von salpeters. Silberoxyd zu asparagins. Ammoniak, welches etwas alkalisch reagirte, entstand ein beim Umrühren wieder verschwindender Niederschlag; nach 24 Stunden bildeten sich

Asparaginsäure.

Asparaginsäure.

weifse verworrene, für die Einwirkung des Lichts empfindliche Krystalle, im leeren Raume getrocknet 2 AgO, $C_8H_5NO_6$; die Mutterlauge gab gelbliche Krystalle von AgO, $C_8H_6NO_7$, welches letztere Salz auch beim Kochen von Asparaginsäure mit Silberoxyd, Filtriren und Eindampfen im Wasserbade erhalten wird. — Die Verbindung von Asparaginsäure mit Chlorwasserstoff — erhalten durch Eindampfen einer Lösung, welche überschüssige concentrirte Salzsäure enthält, bis zu Syrupconsistenz und langsames Erkalten — bildet durchsichtige, sauer schmeckende, etwas zerfliefsliche Prismen $C_8H_7NO_8$, HCl, deren Gehalt an Chlorwasserstoff bei wiederholtem Auflösen und Eindampfen allmälig entweicht. — Wird Asparaginsäure allmälig zu concentrirter Schwefelsäure, die in einer weiten Röhre auf 50 bis 60° erwärmt ist, zugesetzt, bis sie sich nicht mehr löst, und nach einigen Tagen die Röhre verstopft, so bilden sich darin grofse zusammengewachsene Prismen $C_8H_7NO_8$, 2 (SO_3, HO). — Eine Verbindung mit Salpetersäure erhält man in derselben Weise, wie die Chlorwasserstoffverbindung, in schönen Krystallen. — Dessaignes betrachtet, obgleich er die aus der Zusammensetzung der Salze mit 2 Aeq. Basis abzuleitenden Einwürfe anerkennt, doch die Asparaginsäure als eine einbasische Säure, und die erwähnten Salze als basische, die nach seiner Ansicht aus den neutralen Salzen vielleicht eben so durch Eintreten von Metalloxyd an die Stelle der Elemente des Wassers entstehen können, wie sich Verbindungen ganz neutraler Amide mit Metalloxyden bilden können (vgl. seine weiter unten zu besprechenden Untersuchungen über letztere Verbindungen). Er bespricht endlich noch, dafs die Verbindungen der Aepfelsäure, der Asparaginsäure und des Asparagins mit Alkalien bei gleichem Gehalt an Kohlenstoffäquivalenten einen steten und regelmäfsigen Uebergang aus der sauren Reaction in die alkalische zeigen.

Auch Laurent (1) spricht sich wiederholt dafür aus, die Asparaginsäure sei als einbasische Säure zu betrachten, und die Salze mit 2 Aeq. Basis als basische Salze; in letzterer Beziehung erinnert er daran, dafs dieselben alkalisch reagiren und die Hälfte der darin enthaltenen Basis schon durch Kohlensäure abgeschieden wird. Asparaginsäure.

H. How (2) hat die Zersetzung untersucht, welche citrons. Kalk in Berührung mit faulendem Käse erleidet. Krystallisirte Citronsäure, mit kohlens. Kalk und etwas Wasser zu einem dünnen Teige angemacht und mit 1/4 des Gewichts der Säure an Quarkkäse vermischt, kam in einer mit Gasentwickelungsrohr versehenen Flasche bei 27 bis 38° nach 3 Tagen in stinkende Fäulnifs, die nach 10 Tagen am Lebhaftesten zu sein schien; das sich hier entwickelnde Gas enthielt etwa 2 Volume Kohlensäure auf 1 Volum Wasserstoff; später wurde die Gasentwickelung schwächer und der Wasserstoff vorherrschender, welcher zuletzt 3/4 des Volums des entweichenden Gases betrug. Unter den nach 22 Tagen gebildeten Producten fand sich keine Bernsteinsäure, sondern Metacetonsäure und Essigsäure, welche bei der Darstellung von Salzen gemischte, metaceton-essigs. Salze gaben. — Bei einem zweiten Versuch, wo Citronsäure mit kohlens. Kalk, 1/6 des Gewichts der Säure an Quarkkäse und Wasser zum dünnen Teige angerührt wurde und dieser in einem offenen Gefäfse 3 bis 4 Wochen lang bei 38° stehen blieb, bildete sich nur Essigsäure. Citronsäure.

Pebal (3) hat, um über die Constitution der Citronsäure nähere Aufschlüsse zu erhalten, namentlich die Anilide dieser Säure untersucht. Für die aus heifs (bei 100°) gesättigter wässeriger Lösung sich abscheidende Citronsäure fand auch er, wie Marchand (4), abgesehen von

(1) Rev. scientif. industr. [4] I, 26. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 1; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 287; J. pr. Chem. LVI, 208. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 78; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 454; Chem. Gaz. 1852, 314; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 469; J. pharm. [3] XXII, 236. — (4) J. pr. Chem. XXIII, 60; Berzelius' Jahresber. XXII, 237.

Citronsäure. etwas anhängender Feuchtigkeit, die Zusammensetzung 3 HO, $C_{12}H_5O_{11}$, und nicht 3 HO, $C_{12}H_6O_{12}$ oder HO, $C_4H_2O_4$, wie Berzelius angegeben hatte.

Krystallisirte Citronsäure wurde mit einem kleinen Ueberschusse von wasserhaltigem ölartigem Anilin längere Zeit auf 140 bis 150° erhitzt, bis die Bildung von Dampfblasen spärlich wurde; die beim Erkalten zu einem braunrothen Glase erstarrte Substanz wurde mit Wasser ausgekocht (die eingedampfte wässerige Flüssigkeit gab eine geringe Menge von Citromonanilsäure; vgl. S. 472), der Rückstand (nach dem Trocknen ein blafsgelbes Pulver) in starkem Weingeist gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirte ein Gemenge dünner Prismen, die über Schwefelsäure zum Theil durchsichtig blieben, zum Theil undurchsichtig wurden, und sechsseitiger Blättchen.

Die über Schwefelsäure durchsichtig bleibenden dünnen Prismen, welche den gröfseren Theil des Gemenges ausmachen, sind *Citronanilid* $C_{48}H_{23}N_3O_8$, dreibasisches citrons. Anilin *minus* 6 Aeq. Wasser (3 [$C_{12}H_7N$, HO], $C_{12}H_5O_{11}$ — 6 HO = $C_{48}H_{23}N_3O_8$). Dieses ist schwerlöslich oder unlöslich in Wasser, ziemlich schwerlöslich in siedendem Weingeist. Beim Kochen mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew. oder starkem wässerigem Ammoniak wird es nicht verändert.

Die, in sehr geringer Menge entstandenen, über Schwefelsäure verwitternden dünnen Prismen ergaben (bei 100° getrocknet, wobei sie etwa 1,08 pC. an Gewicht verloren) dieselbe Zusammensetzung, wie die sechsseitigen Blättchen. Diese sind *Citrobianil* $C_{36}H_{16}N_2O_8$, zweibasisches citrons. Anilin *minus* 6 Aeq. Wasser (2 [$C_{12}H_7N$, HO], HO,$C_{12}H_5O_{11}$ — 6 HO = $C_{36}H_{16}N_2O_8$). Sie sind durchsichtig, sehr schwer in Wasser, leicht in siedendem Weingeist löslich. Das Citrobianil kann, wie Pebal vermuthet, wohl zweckmäfsiger durch Erhitzen eines Gemenges von Citronsäure mit Anilin, im Verhältnifs wie es zur Bildung des zweibasischen Salzes

nöthig ist, auf 150°, so lange noch Wasser entweicht, dargestellt werden. — Beim Kochen des Citrobianils mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit löst es sich allmälig auf, unter Bildung des Ammoniaksalzes von *Citrobianilsäure*, welche bei Zusatz von Salzsäure als käsiger Niederschlag und aus der hiervon getrennten Flüssigkeit in kleinen Wärzchen sich ausscheidet. Aus der weingeistigen (sauer reagirenden) Lösung des Niederschlags krystallisirt die Citrobianilsäure in seideartigen, concentrisch geordneten Nadeln; sie ist $C_{36}H_{18}N_2O_{10}$, zweibasisches citrons. Anilin *minus* 4 Aeq. Wasser (2 [$C_{12}H_7N$, HO], HO, $C_{12}H_5O_{11}$ — 4 HO = $C_{36}H_{18}N_2O_{10}$), und entsteht aus dem Citrobianil durch Aufnahme von 2 Aeq. Wasser; sie löst sich leicht in Weingeist, schwer in Wasser, schmilzt bei etwa 153° und wird unter Verlust von Wasser zu Citrobianil. Die Citrobianilsäure ist eine einbasische Säure. Eine neutrale Lösung derselben in verdünntem wässerigem Ammoniak giebt mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, AgO, $C_{36}H_{17}N_2O_9$, mit Chlorbaryum einen weifsen amorphen Niederschlag, BaO, $C_{36}H_{17}N_2O_9$ (bei 80° getrocknet), welcher bei 100° zusammensintert und Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Die durch Digeriren von Citrobianilsäure mit wasserhaltigem Anilin in der Wärme erhaltene Flüssigkeit gab beim Verdunsten farblose Krystallblättchen von citrobianils. Anilin $C_{12}H_7N$, HO, $C_{36}H_{17}N_2O_9$. Citronsäure.

Bei dem Eintrocknen einer Mischung von weingeistiger Lösung von Citronsäure und der geeigneten Menge wenig Wasser enthaltenden Anilins im leeren Raume über Schwefelsäure bleibt eine dickflüssige braunrothe Masse, in welcher sich erst nach langer Zeit krystallinische Ausscheidungen bilden. Werden diese mit Zusatz von wenig Weingeist zerdrückt, zwischen Leinwand ausgeprefst und die Masse aus starkem Weingeist über Schwefelsäure umkrystallisirt, so erhält man einbasisches citrons. Anilin $C_{12}H_7N$, HO, 2 HO, $C_{12}H_5O_{11}$ in feinen, zu Drusen vereinigten Nadeln, die schon etwas unter 100° schmelzen, leicht in

Citronsäure. Weingeist und noch leichter in Wasser löslich sind. — Bei dem Erhitzen dieses Salzes auf 140 bis 150° entweicht Wasser, und die anfangs flüssige Masse erstarrt theilweise schon in der Hitze krystallinisch. Die entstehende Masse löst sich, wenn ein Ueberschufs von Anilin vermieden wurde, leicht in Wasser, und scheidet sich beim Verdunsten desselben zum Theil in krystallinischen Kügelchen, häufiger in warzigen, aus kleinen Prismen bestehenden Krusten ab, welche durch Umkrystallisiren aus Wasser mit Beihülfe von Thierkohle farblos erhalten werden können, sich auch in Weingeist leicht lösen und sauer reagiren. Sie sind *einbasische Citromonanilsäure* $C_{24}H_{11}NO_{10}$, einbasisches citrons. Anilin *minus* 4 Aeq. Wasser ($C_{12}H_7N$, HO, 2 HO, $C_{12}H_5O_{11}$ — 4 HO $= C_{24}H_{11}NO_{10}$). Eine weingeistige, mit Ammoniak neutralisirte Lösung der Säure gab mit wässerigem salpeters. Silberoxyd einen weifsen Niederschlag, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit nach einiger Zeit krystallinische Kügelchen, welche, von einer geringen Menge gleichzeitig abgeschiedener pulveriger Substanz durch Abschlämmen getrennt, die Zusammensetzung AgO, $C_{24}H_{10}NO_9$ ergaben. Mit Anilin gab die wässerige Lösung der Säure ein in kugelförmigen Drusen krystallisirendes, in Wasser und in Weingeist lösliches Salz $C_{12}H_7N$, HO, $C_{24}H_{10}NO_9$. — Wird die mit Ammoniak neutralisirte wässerige Lösung der einbasischen Citromonanilsäure mit salpeters. Silberoxyd versetzt, so entsteht ein weifser käsiger Niederschlag von der Zusammensetzung 2 AgO, $C_{24}H_{11}NO_{10}$; die hierin enthaltene Säure bezeichnet Pebal als *zweibasische Citromonanilsäure*, deren Darstellung im s. g. Hydratzustand indefs nicht gelang (als das zuletzt beschriebene Silbersalz unter Wasser mittelst verdünnter Salzsäure in der Kälte zerlegt und die Flüssigkeit dem freiwilligen Verdunsten überlassen wurde, krystallisirte einbasische Citromonanilsäure $C_{24}H_{11}NO_{10}$).

Pebal knüpft an diese Untersuchungen allgemeine Betrachtungen über die Amid- und Anilidverbindungen,

namentlich der mehrbasischen Säuren. Er neigt zu der Ansicht hin, dafs die mehrbasischen Säuren aus mehreren Gruppen bestehen, deren jede 1 Aeq. Basis zu sättigen vermag; für die Citronsäure hält er es für wahrscheinlich, Aconitsäure als die eine dieser Gruppen darin anzunehmen und die Citronsäure als $\left.\begin{matrix} C_4HO_3 \\ C_4H_2O_4 \\ C_4H_2O_4 \end{matrix}\right\} \begin{matrix} HO \\ HO \\ HO \end{matrix}$ zu betrachten. Citronsäure.

Gottlieb (1) hat die Einwirkung der Salpetersäure auf das Citraconanil $C_{22}H_9NO_4$ (2) untersucht. Damit diese Einwirkung ruhig vor sich gehe, ist es am besten, das Citraconanil in sehr kleinen Mengen in eine erkaltete Mischung von Schwefelsäure und Salpetersäure einzutragen, und vor jedem neuen Zusatz die völlige Abkühlung abzuwarten; wird Temperaturerhöhung nicht sorgsamst vermieden, so entsteht eine rothbraune harzartige Substanz. Nach dem vorsichtigen Eintragen des Citraconanils in das mit Eis erkaltete Säuregemisch wird die Flüssigkeit in dünnem Strahl in kaltes Wasser, unter stetem Umrühren, ausgegossen; es scheidet sich *Citracondinitranil* als anfangs weiche, blafs-schwefelgelbe, harzige Masse ab, welche mit Wasser gewaschen und aus siedendem Weingeist umkrystallisirt wird, wo es sich in feinen gelben Nadeln abscheidet, die sich durch Kochen mit Thierkohle und wiederholtes Umkrystallisiren völlig reinigen lassen. Das Citracondinitranil ist $C_{22}H_7N_3O_{12} = C_{22}H_7(NO_4)_2\ NO_4$; es ist in Weingeist, namentlich in warmem, leicht löslich, in Wasser sehr schwer löslich; beim Erhitzen schmilzt es und zersetzt es sich unter schwacher Explosion; durch Säuren scheint es nicht verändert zu werden; kohlens. Alkalien scheiden damit, unter Bildung von citracons. Salzen, Dinitranilin ab. Eine siedende verdünnte Lösung von kohlens. Natron, in welche man Citracondinitranil eingetragen hat, färbt sich dunkel- Citraconsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 17; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 145. — (2) Jahresber. f. 1851, 396.

Citraconsäure. gelb, Kohlensäure entweicht; Dinitranilin $C_{12}H_5(NO_4)_2N$ bildet sich und scheidet sich theilweise sogleich als ein schweres gelbes krystallinisches Pulver ab, und citracons. Natron ist in der Flüssigkeit enthalten (bei nicht lange genug fortgesetztem Kochen enthält dieselbe auch *Citracondinitranilsäure* $C_{22}H_9(NO_4)_2NO_6$, die aus der erkalteten Flüssigkeit sich auf Zusatz von Salzsäure als gelber krystallinischer Niederschlag abscheidet, und aus Weingeist wiederholt umkrystallisirt breite, fast farblose Nadeln bildet). Gottlieb's Versuche über das so dargestellte Dinitranilin vgl. bei organischen Basen.

Itaconsäure. Itaconanilid $C_{17}H_8NO_2$ löst sich leicht in einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure; Wasser fällt aus der Lösung einen blafsgelben pulverförmigen Körper, welcher nach dem Auswaschen mit Wasser an siedenden Weingeist geringe Mengen einer in gelben Schüppchen krystallisirenden Substanz abgiebt, hauptsächlich aber aus einer amorphen, in Wasser und in Weingeist unlöslichen Substanz besteht, die bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{34}H_{11}N_7O_{24} = C_{34}H_{11}(NO_4)_5N_2O_4$ ergab; Gottlieb betrachtet diese Substanz, deren Bildung er schon früher (1) erwähnte, als entstanden aus 2 Aeq. Itaconanilid, $= C_{34}H_{16}N_2O_4$, durch Substitution von 5 NO_4 an die Stelle von 5 H; durch Behandlung mit Alkalien wird aus derselben kein Dinitranilin abgeschieden.

Weinsäure. Nach E. Robiquet (2) soll der Grund, wefshalb durch rasches Eindampfen einer Lösung von 4 Weinstein und 1 Borsäure ein undurchsichtiger, in kaltem Wasser unvollständig löslicher, durch Abdampfen bei 100° hingegen ein durchsichtiger, leicht löslicher Boraxweinstein erhalten wird, darin liegen, dafs der erstere die Borsäure in der krystallinischen, der letztere in einer amorphen (teigartigen) Modification enthalte.

(1) Jahresber. f. 1851, 399. — (2) J. pharm. [3] XXI, 197.

Laurent (1) hat Fremy's neuere Untersuchung (2) der Veränderungen, welche die Weinsäure beim Erhitzen erleidet, kritisirt; er beharrt, wie auch Gerhardt (3) that, dabei, die von ihm mit letzterem gemeinschaftlich gefundenen Resultate (4) für richtig und Fremy's Angaben für unrichtig zu halten. Weinsäure.

Dessaignes (5) hat die Einwirkung einer Mischung von Salpetersäure und Schwefelsäure auf Weinsäure untersucht. Fein gepulverte Weinsäure löst sich rasch in dem 4½ fachen Gewicht Salpetersäurehydrat; wird die Lösung mit einem gleichen Volum Schwefelsäure geschüttelt, so wird sie zu einem weifsen Brei, welcher nach Absorption der Schwefelsäure durch längeres Verweilen zwischen porösen Platten zu einer leichten weifsen seideartigen, an der Luft weifse Dämpfe ausstofsenden Masse wird. Zur weiteren Reinigung der letzteren löst Dessaignes sie in kaum lauem Wasser und erkaltet die Lösung sogleich auf 0°, wo dieselbe zu einer Masse seideartig verschlungener Krystalle wird, welche nach dem Abtropfenlassen zwischen Fliefspapier ausgeprefst werden. Die so erhaltene, sehr wenig beständige Säure betrachtet Dessaignes als *Nitroweinsäure* (6); dieselbe giebt, mit Ammoniak gesättigt und dann unter Zusatz von Schwefelammonium erwärmt, unter reichlicher Abscheidung von Schwefel weins. Ammoniak. Wird die rohe, nur zwischen porösen Platten etwas getrocknete Säure an feuchter Luft stehen gelassen, so wird sie allmälig, unter Ausstofsung weifser Dämpfe von Salpetersäure, zu einer schweren krystallinischen Masse, die beim Umkrystallisiren Weinsäure, ohne chemisch gebun-

(1) Compt. rend. XXXV, 742; J. pr. Chem. LVIII, 280; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 59. — (2) Jahresber. f. 1851, 408. — (3) Jahresber. f. 1851, 410. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 508. — (5) Compt. rend. XXXIV, 731; Instit. 1852, 146; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 362; J. pr. Chem. LVI, 460. — (6) Reinsch (Jahrb. pr. Pharm. XXV, 339) hält die Nitroweinsäure für identisch mit der von ihm früher (Jahresber. f. 1849, 329) aus Weinsäure und rauchender Salpetersäure dargestellten Säure.

Weinsäure. dene Salpetersäure, giebt. — Eine andere Zersetzung erleidet die Nitroweinsäure in wässeriger Lösung, oder mit Kali oder Bleioxyd verbunden. Ihre wässerige Lösung zeigt schon einige Grade über 0° Gasentwickelung, welche bald zunimmt (wobei die Flüssigkeit sich schwach blau färbt) und nach einigen Tagen aufhört; das entweichende Gas enthält $^5/_6$ Stickoxyd auf $^1/_6$ Kohlensäure. Beim Erhitzen der Flüssigkeit auf 40 bis 50° entwickelt sich viel Kohlensäure, und aus der concentrirten Flüssigkeit erhält man dann fast nur Oxalsäure. Wird hingegen die Flüssigkeit nach beendigter Gasentwickelung in einem kaum auf 30° erwärmten Raume sich selbst überlassen, so giebt sie zuletzt ziemlich grofse prismatische Krystalle einer neuen Säure (manchmal zugleich auch etwas Oxalsäure), die an der Luft bald durchsichtig bleiben, bald faserig werden, im letzteren Falle bei 100° kein Wasser verlieren, gegen 175° schmelzen, Gas und eine Spur Wasser entwickeln und einen unkrystallinischen, kaum gefärbten, in Wasser fast unlöslichen Rückstand lassen. Bei rascher Destillation giebt die neue Säure eine andere leichtlösliche, krystallinische und etwas flüchtige Säure. In wässeriger Lösung wird sie selbst bei der Siedehitze nicht zersetzt. Mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, essigs. Kali, schwefels. Magnesia, schwefels. Kupferoxyd giebt sie keine Fällung, mit Eisenchlorid selbst nicht bei Zusatz von überschüssigem Ammoniak; mit den salpeters. Salzen von Bleioxyd, Silberoxyd und Quecksilberoxydul und mit Quecksilberchlorid krystallinische Fällungen, auch mit den essigs. Salzen von Baryt, Kupferoxyd und Kalk Niederschläge; das neutrale Ammoniaksalz giebt mit Chlorcalcium, Chlorbaryum und Platinchlorid Fällungen. Die freie Säure ergab eine dem Aequivalentverhältnifs $C_3H_2O_5$, das Silbersalz (im leeren Raume getrocknet; bei 100° zersetzt sich dasselbe) eine dem Verhältnifs AgO, C_3HO_4 entsprechende Zusammensetzung. Dessaignes macht darauf aufmerksam, dafs die Säure als zweibasische betrachtet (sie bildet ein prismatisch krystallisirendes saures Ammoniaksalz) und mit

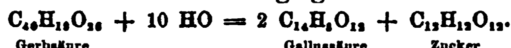
der Formel $C_6H_4O_{10}$ der Aepfelsäure $C_8H_6O_{10}$ homolog sein kann.

Sandrock (1) fand Mohr's Ausspruch bestätigt, dafs die untere Schichte in der bei Extraction der Galläpfel mit Aether abfliefsenden Flüssigkeit nicht eine wässerige Lösung von Gerbsäure ist, sondern eine concentrirte Lösung von Gerbsäure in Aether, die sich mit mehr Aether nicht mischt (vgl. S. 479). Bei der Extraction der Galläpfel mit reinem oder mit wasserhaltigem Aether im Verdrängungsapparat ist diese concentrirte Lösung so dickflüssig, dafs sie nur schwierig abfliefst. Zweckmäfsiger ist die Anwendung von rohem (alkoholhaltigem) Aether oder einer Mischung von 16 Theilen Aether auf 1 Theil Weingeist; die abgelaufene Flüssigkeit bildet zwei Schichten, deren untere ziemlich reine Gerbsäure, die obere die Gallussäure und den Farbstoff der Galläpfel neben etwas Gerbsäure enthält. Eine Mischung von 8 Aether auf 1 Weingeist scheidet sich nach der Einwirkung auf Galläpfel auch noch in zwei Schichten, aber die obere enthält dann mehr Gerbsäure; bei Anwendung einer Mischung aus 4 Aether auf 1 Weingeist erhält man eine sich nicht mehr in zwei Schichten theilende Flüssigkeit. Gerbsäure.

Nach Strecker (2) ist die Gerbsäure eine gepaarte Zuckerverbindung, oder enthält sie wenigstens als näheren Bestandtheil ein in Zucker überführbares Kohlehydrat (3). Er wurde zu dieser Ansicht geführt durch den Umstand, dafs selbst beim vorsichtigsten Erhitzen der Gerbsäure stets ein beträchtlicher kohliger Rückstand bleibt (nach den bis jetzt aufgestellten Formeln sollten dabei nur Pyrogallussäure und Kohlensäure entstehen), und dafs bei der Einwirkung starker Säuren auf die Gerbsäure oder bei der

(1) Arch. Pharm. [2] LXXII, 265; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 174. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 248; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 423; Pharm. Centr. 1852, 427; Chem. Soc. Qu. J. V, 102; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 359; J. pharm. [3] XXII, 292. — (3) Vgl. Liebig's Bearbeitung von Geiger's Handb. d. Pharm., 854.

Gerbsäure. Verwesung derselben huminartige Substanzen entstehen. Als Bestätigung dieser Ansicht führt er an, dafs nach dem Umwandeln von reiner Galläpfel-Gerbsäure in Gallussäure durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure, Fällen der Lösung mit kohlens. Bleioxyd und dann mit einfach-essigs. Bleioxyd, und Entfernen des Bleies aus dem Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs beim Abdampfen der Flüssigkeit ein aus Zucker bestehender Rückstand blieb (derselbe schmeckte schwach süfs, gab, bei Abwesenheit aller Gallussäure, mit schwefels. Kupferoxyd und Kali eine Ausscheidung von Kupferoxydul, und wurde durch Hefe in Gährung versetzt). Strecker will später die Menge des bei der Umwandlung von Gerbsäure in Gallussäure freiwerdenden Zuckers bestimmen; inzwischen glaubt er für erstere mit ziemlicher Gewifsheit die Formel $C_{40}H_{18}O_{26}$ annehmen zu können (er selbst fand in möglichst reiner Gerbsäure beim Verbrennen in Sauerstoffgas 51,4 bis 51,5 pC. Kohlenstoff und 3,9 pC. Wasserstoff), wonach ihre Zersetzung zu Gallussäure und Zucker vor sich ginge nach dem Schema :



$$\underset{\text{Gerbsäure}}{C_{40}H_{18}O_{26}} + 10\ HO = 2\ \underset{\text{Gallussäure}}{C_{14}H_{8}O_{12}} + \underset{\text{Zucker}}{C_{12}H_{12}O_{12}}.$$

E. Robiquet (1) ist bei Versuchen mit Galläpfeln und über die Umwandlung der Gerbsäure in Gallussäure zu folgenden Resultaten gekommen. Die Galläpfel enthalten, aufser Gerbsäure und den schon früher erkannten andern Bestandtheilen, auch Pectose und Pectase. Letzteres Ferment, welches darin im löslichen und im unlöslichen Zustande erhalten sei, wirke zu gleicher Zeit auf die Pectose und auf die Gerbsäure ein, und verwandele dabei die erstere in Pectin und die letztere in Gallussäure. Gegenwart von Wasser und eine Temperatur von 25 bis 30° seien für diese Einwirkung nothwendig, die den gewöhnlichen Gährungserscheinungen ganz ähnlich sei. Die bei der gebräuchlichen Darstellungsweise der Gerbsäure ent-

(1) J. pharm. [3] XXIII, 241; die Resultate auch Compt. rend. XXXV, 19; J. pr. Chem. LVII, 127; Pharm. Centr. 1852, 711.

stehende gerbsäurehaltige Schichte enthalte hinlänglich viel Pectase, dafs die Gerbsäure bei Gegenwart von Wasser zu Gallussäure werde; aber nach dem Reinigen der Gerbsäure oder dem Kochen der Lösung während einiger Minuten trete die Umwandlung nicht mehr ein. — Synaptase, Bierhefe, Pflanzenalbumin, Thieralbumin und Legumin äufsern auf die frisch bereitete Gerbsäurelösung nur eine zweifelhafte Einwirkung, und verzögern eher ihre Umwandlung zu Gallussäure und einer dem Zucker analogen Substanz, als dafs sie dieselbe beschleunigen. Sei im Gegentheil die Gerbsäurelösung schon länger bereitet, so werden durch die Einwirkung dieser Fermente deutlich Alkohol und Kohlensäure gebildet. Eben so leicht sei es, Pectin aus Früchten mittelst der aus Galläpfeln gewonnenen Pectase in Pectinsäure umzuwandeln, als die Gerbsäure mittelst aus frischen Wurzeln gewonnener Pectase in Gallussäure umzuwandeln. Diese Umwandlung bezeichnet Robiquet, wie schon früher Larocque (1), als Gallussäure-Gährung. — Die syrupartige Schichte, welche bei dem Ausziehen von Galläpfeln mit Aether im Verdrängungsapparate erhalten wird, betrachtet Robiquet als eine eigenthümliche Mischung *(une juxtaposition)* von Wasser, Gerbsäure und Aether in wechselnden Verhältnissen (Guibourt hatte sie für einen Aether der Gerbsäure gehalten). Zur Bildung derselben müsse entweder Feuchtigkeit auf die Galläpfel eingewirkt haben, wo man mit wasserfreiem Aether ausziehen könne, oder man müsse, bei trockenen Galläpfeln, mit Wasser gewaschenen (wasserhaltigen) Aether anwenden (vgl. S. 477).

Gerbsäure.

A. Knop und W. Knop (2) haben die Einwirkung von schwefligs. Ammoniak auf Gerbsäure untersucht. Bei

(1) J. pharm. [2] XXVII, 197. Larocque's Reclamation hinsichtlich der Gallussäure-Gährung Compt. rend. XXXV, 221; Robiquet's Antwort Compt. rend. XXXV, 472. — (2) J. pr. Chem. LVI, 327; Pharm. Centr. 1852, 417; Chem. Gaz. 1852, 333; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 283.

Gerbsäure. Zusatz einer Mischung von etwa 1 Theil vollkommen übersättigtem schwefligs. Ammoniak und 5 bis 6 Theilen Ammoniak zu einer alkoholischen Lösung von Eichengerbsäure zeigt sich lebhaftes Erwärmen, Bindung von viel Ammoniak und dunkle Färbung (doch nicht so dunkle, wie bei dem Sieden von Gerbsäure mit Ammoniak allein); die mit soviel der ammoniakalischen Mischung, dafs der Geruch nach Ammoniak schwach hervortritt, versetzte Flüssigkeit hinterläfst beim Abdampfen im Wasserbad eine eigenthümlich riechende und complicirt zusammengesetzte klebrige braune Masse. Bei dem Kochen der letzteren mit Alkohol bilden sich zwei Schichten; die von der oberen helleren getrennte untere, welche braun und dickflüssig ist, wird wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Bei dem Verdunsten der vereinigten alkoholischen Auszüge scheiden sich kleine weifse Krystalle aus; nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bildet diese Substanz, welche als *Tannigenamsäure* bezeichnet wurde, blendend weifse, fettglänzende, nahezu quadratische Tafeln, die in Wasser (namentlich in mit etwas Salzsäure versetztem) in der Kälte schwer löslich sind, durch die geringste Menge Eisen milchblau gefärbt, durch Kalilauge mit rothbrauner Färbung zersetzt, durch Ammoniak gleichfalls (je nach dem Zutritt der Luft unter blauer, purpurner und dann rothbrauner Färbung) zersetzt werden. Beim Erhitzen mit Natron-Kalk wird Ammoniak nebst einer flüchtigen Base (Anilin oder einer ähnlichen) entwickelt; beim Erhitzen der Verbindung mit concentrirter Platinchloridlösung und einigen Tropfen Salzsäure oder Salpetersäure wird fast der ganze Stickstoffgehalt als Ammoniumplatinchlorid ausgeschieden, während die Säure unter Aufbrausen zersetzt wird. Die krystallisirte Tannigenamsäure ist $C_{42}H_{20}N_{3}O_{23} + 9\ HO$ (die 9 Aeq. Wasser entweichen bei 120°). A. und W. Knop wollen die Beziehungen dieser Säure zur Gerbsäure und zur Gallussäure später genauer untersuchen, und machen zunächst darauf aufmerksam, dafs, wenn für das Ammoniaksalz der Gallussäure die Zusammensetzung $C_{14}H_{6}O_{10}$, $NH_{4}O$

angenommen wird, 3 ($C_{14}H_6O_{10}$, NH_4O) = $C_{42}H_{18}O_{30}$, 3 NH_4O (wenn die Gallussäure als dreibasisch betrachtet wird) = $C_{42}H_{30}N_3O_{33}$ sich nur um den Mehrgehalt um 1 Aeq. Wasser von der krystallisirten Tannigenamsäure $C_{42}H_{29}N_3O_{32}$ unterscheidet. Gerbsäure.

Laurent (1) hat Betrachtungen über die zur Classe der Gerbsäure gehörigen Substanzen mitgetheilt, und Abänderungen der für sie aufgestellten Formeln vorgeschlagen, um diese mit den von ihm und Gerhardt über die Zusammensetzung der organischen Verbindungen ausgesprochenen Ansichten in Einklang zu bringen und die Erklärung der Zersetzungen dieser Substanzen zu vereinfachen. Er nimmt in allen Gerbsäuren 26 Aeq. Sauerstoff an, betrachtet sie, mit Beziehung auf Strecker's Beobachtung (S. 477 f.), als der gewöhnlichen Gerbsäure analog zusammengesetzt, und erörtert, welche Producte neben Zucker sich bei der Zersetzung dieser verschiedenen Substanzen bilden. Alle solche Substanzen, die bei der Spaltung Zucker geben (so auch Salicin, Phloridzin u. a.), bezeichnet er als *Glucosamide*. Ein vollständigerer Auszug aus den Tabellen, welche die Einzelnheiten von Laurent's Betrachtungsweise enthalten, läfst sich nicht wohl geben; die von ihm vorgeschlagenen Formeln sind Beispielsweise für :

Gew. Gerbsäure	$C_{40}H_{18}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{14}H_6O_{10}$	(Galluss.)	$-6\,HO$
Aspertannsäure	$C_{40}H_{26}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{14}H_{10}O_{10}$	(Rubichlors.)	$-6\,HO$
Mimotannsäure	$C_{48}H_{26}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{18}H_{10}O_{10}$	(Catechus.)	$-6\,HO$
Chinovagerbs.	$C_{52}H_{30}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{20}H_{10}O_8$	(Chinovaroth)	$-2\,HO$
Moringerbsäure	$C_{44}H_{22}O_{26}=C_{12}H_{12}O_{12}+2\,C_{16}H_8O_{10}$		$-6\,HO$

R. Wagner (2) spricht sich gegen die von Laurent für die Moringerbsäure vorgeschlagene Formel, als mit den Analysen nicht übereinstimmend aus. Moringerbsäure.

Dafs die Brenzmoringerbsäure (Pyromoringerbsäure), welche Wagner früher auch als Phensäure oder Phenyl-

(1) Compt. rend. XXXV, 161; Ann. ch. phys. [2] XXXVI, 330; J. pr. Chem. LVII, 169; Pharm. Centr. 1852, 935. — (2) J. pr. Chem. LVII, 441; Pharm. Centr. 1853, 132.

Moringerbsäure. säure bezeichnet hatte, und jetzt als Oxyphensäure benennt (1), wirklich mit dem Brenzcatechin identisch ist, hat Wagner jetzt (2) aufser Zweifel gesetzt. Das untersuchte Brenzcatechin erhielt er durch trockene Destillation von gröblich gepulvertem Catechu, und Reinigen der aus dem sauren Destillat bei freiwilligem Verdunsten sich bildenden schwarzen krystallinischen Masse durch Auspressen zwischen Fliefspapier und wiederholtes Sublimiren. Die so erhaltenen weifsen Blättchen von Brenzcatechin schmolzen (nach dem Trocknen bei 80°) bei 110 bis 115°, verdampften aber bemerkbar schon bei 50 bis 60°; das geschmolzene Brenzcatechin kam bei 240 bis 250° in lebhaftes Sieden. Das Brenzcatechin zeigte dieselben Reactionen, wie die Brenzmoringerbsäure, und ergab auch dieselbe Zusammensetzung $C_{12}H_6O_4$. Dieselbe Substanz scheint bei der trockenen Destillation von Ammoniakgummi und von Peucedanin (3) zu entstehen; bei Einwirkung von chlors. Kali und Salzsäure auf dieselbe wird Chloranil $C_{12}Cl_4O_4$ gebildet ($C_{12}H_6O_4 + 10\ Cl = C_{12}Cl_4O_4 + 6\ ClH$). — Nach Wagner ist die Brenzmoringerbsäure diejenige Substanz, als deren Substitutionsproducte die Chloroniceïnsäure $C_{12}H_5ClO_4$ und die davon sich ableitende Säure $C_{12}H_4(NO_4)ClO_4$ (4), ferner die Styphninsäure $C_{12}H_3N_3O_{16} = C_{12}H_3(NO_4)_3O_4$ zu betrachten sind, und er hält es für wahrscheinlich, dafs sich letztere Säure auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Brenzmoringerbsäure, neben Oxalsäure, bilde (durch den Versuch konnte er hierbei nur die Bildung einer von der Pikrinsäure verschiedenen Nitrosäure nachweisen).

Ueber Gerbsäuren aus Pflanzen aus der Familie der Ericineae u. a. vgl. bei Pflanzenchemie.

Mekonsäure. How (5) hat die Mekonsäure und einige von derselben sich ableitende Verbindungen untersucht, im Anschlufs an

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 419 f. — (2) J. pr. Chem. LV, 65; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 170; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 285. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 475. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 529 f. — (5) Edinb. Phil. Trans. XX, Part 3, 401; Chem. Gas. 1852, 301. 327; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 350; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VI, 72; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 192.

seine frühere Untersuchung der Komensäure (1). Er reinigte die rohe, aus mekons. Kalk durch dreimaliges Behandeln desselben mit 20 Theilen siedenden Wassers und 3 Theilen starker Salzsäure erhaltene Mekonsäure, indem er sie mit etwa dem doppelten Gewicht Wasser erhitzt mit so viel Ammoniak versetzte, bis sie vollständig gelöst war, die bei dem Erkalten sich bildende Masse von Ammoniaksalz von der schwarzen Mutterlauge durch starkes Auspressen befreite und zwei- bis dreimal aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirte, und aus dem so gereinigten weifsen Salz nach der Lösung desselben in heifsem Wasser die Mekonsäure mittelst überschüssiger Salzsäure abschied; die sich ausscheidenden farblosen glänzenden Blättchen brauchen nur mit kaltem Wasser etwas abgewaschen und einmal aus möglichst wenig siedendem Wasser umkrystallisirt zu werden, um vollkommen reine Mekonsäure zu erhalten. Mekonsäure.

Das wie eben angegeben erhaltene zweibasisch-mekons. Ammoniak krystallisirt aus mäfsig verdünnten, ruhig stehenden Lösungen in strahlenförmig gruppirten, feinen seideartigen Nadeln, bei 100° getrocknet $HO, 2\,NH_4O, C_{14}HO_{11}$; die Menge des beim Trocknen entweichenden Krystallwassers wechselte zwischen 6 und 16 pC. Beim Sieden einer wässerigen Lösung des Salzes wird es nicht zersetzt, aber bei längerem Kochen desselben mit überschüssigem Ammoniak tritt Zersetzung ein.

Als ein Theil der stark gefärbten Mutterlauge von der Darstellung des reinen mekons. Ammoniaks (unreines mekons. Ammoniak) einige Stunden lang mit stets überschüssig erhaltenem Ammoniak bis nahe zum Sieden erhitzt worden war, entwickelte sich auf Zusatz von Salzsäure reichlich Kohlensäure und eine Substanz schied sich aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus siedendem Wasser und Anwendung von Thierkohle farblose glänzende

(1) Jahresber. f. 1851, 424.

Mekonsäure. Blättchen bildete und sich als identisch mit der *Komenaminsäure* $C_{12}H_5NO_8$ erwies, welche durch Einwirkung der Hitze auf saures komens. Ammoniak entsteht (1). Die Bildung derselben erklärt sich nach der Gleichung HO, 2 NH_4O, $C_{14}HO_{11} = C_{12}H_5NO_8 + NH_3 + 2\,HO + 2\,CO_2$; sie bietet ein zweckmäfsiges Verfahren zur Darstellung der Komenaminsäure aus selbst sehr unreiner Mekonsäure. — Beim Einleiten von Chlorgas in eine Lösung der gefärbten Mutterlauge von zweibasisch-mekons. Ammoniak schieden sich harte körnige Krystalle von einfachbasisch-mekons. Ammoniak aus, 2 HO, NH_4O, $C_{14}HO_{11}$ + 2 HO (die 2 Aeq. Krystallisationswasser entweichen bei 100°); bei dem Concentriren der davon getrennten Flüssigkeit schieden sich zuerst noch Krystalle desselben Salzes, dann aber einige Krystalle (nach dem Umkrystallisiren lange quadratische Nadeln) von *Chlorkomensäure* 2 HO, $C_{12}HClO_8$ (bei 100° getrocknet) aus (2), und die letzte Mutterlauge enthielt auch Oxalsäure. Beim Uebergiefsen gepulverter Mekonsäure mit Bromwasser trat, unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure, vollständige Lösung ein, und bei längerem ruhigem Stehen der Flüssigkeit schieden sich schöne prismatische Krystalle (nach dem Umkrystallisiren quadratische Prismen) von *Bromkomensäure* 2 HO, $C_{12}HBrO_8$ (nach dem Trocknen bei 100°) aus; die Bildung derselben erklärt sich nach der Gleichung $C_{14}H_4O_{14} + 2\,Br = 2\,HO$, $C_{12}HBrO_8 + HBr + 2\,CO_2$; die Mutterlauge enthielt auch Oxalsäure.

Bei dem Umrühren von Mekonsäure in wasserfreiem Weingeist tritt, unter beträchtlicher Temperaturerniedrigung, theilweise Lösung ein, bei mäfsiger Erwärmung wird alle Mekonsäure aufgelöst. Bei dem Einleiten von salzs. Gas werden verschiedene ätherartige Verbindungen gebildet, deren Mengenverhältnifs von der Quantität des salzs.

(1) Jahresber. f. 1851, 429 f. — (2) Vgl. über diese Jahresber. f. 1851, 427 f.

Gases und der Stärke des angewendeten Weingeists abhängt Mekonsäure.
(bei Anwendung von rectificirtem Weingeist bildet sich eine unkrystallinische, die anderen Producte verunreinigende Verbindung; es ist zweckmäſsig, wasserfreien Weingeist anzuwenden, oder, bei Anwendung von rectificirtem, die Mekonsäure vorher bei 100° zu trocknen). Wird salzs. Gas in eine weingeistige Lösung von Mekonsäure eingeleitet, bis diese stark raucht, so scheidet sich aus der abgekühlten Flüssigkeit nach einiger Zeit *Aethermekonsäure* als federförmig-krystallinischer Niederschlag aus; die hiervon getrennte Flüssigkeit giebt, wenn rectificirter (nicht, wenn wasserfreier) Weingeist angewendet worden war, nach einiger Zeit eine Ausscheidung von einer anderen, weniger krystallinischen Substanz, *Mekonäthermekonsäure;* die hiervon getrennte Flüssigkeit hinterläſst beim Abdampfen bei 100° einen Rückstand, in welchem, neben wechselnden Quantitäten der vorhergehenden Substanzen, hauptsächlich eine in siedendem Wasser schmelzende Substanz, *Diäthermekonsäure*, enthalten ist, namentlich wenn wasserfreier Weingeist angewendet worden war.

Die *Aethermekonsäure* läſst sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus heiſsem Wasser und Waschen rein erhalten. Sie löst sich leicht in heiſsem Wasser, in Aether und in gewöhnlichem, weniger in wasserfreiem Weingeist; aus concentrirten Lösungen scheidet sie sich in sternförmig vereinigten mikroscopischen quadratischen Nadeln, beim freiwilligen Verdunsten von Lösungen in langen Nadeln aus. Sie krystallisirt wasserfrei, und ist $C_{18}H_8O_{14} = 2\ HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$. Sie schmilzt bei etwa 158 bis 159° zu einer durchsichtigen gelblichen Flüssigkeit, wobei ein Sublimat aus glänzenden rhombischen Krystallen entsteht. Ihre wässerige Lösung reagirt stark sauer, coagulirt Eiweiſs rasch, zersetzt kohlens. Salze unter Aufbrausen, und giebt mit Eisenoxydsalzen tief rothe Färbung. — Die Aethermekonsäure ist zweibasisch und bildet zwei Reihen von Salzen, die sehr beständig sind und aus welchen die Säure

Mekonsäure. durch stärkere Säuren wieder abgeschieden wird; die sauren Salze krystallisiren leicht. Bei allmäligem Zusatz von kohlens. Baryt zu mit Wasser überdeckter Aethermekonsäure löst sich letztere unter lebhaftem Aufbrausen schnell; die von einer geringen Menge eines unlöslichen gelben Salzes abfiltrirte, von gelöstem kohlens. Baryt durch Entfernen der freien Kohlensäure im leeren Raume befreite Flüssigkeit giebt, im leeren Raume oder bei gelinder Wärme concentrirt, deutliche, glänzende, gelbe rhombische Krystalle, bei 100° getrocknet (wobei eine unbestimmte Menge Krystallwasser entweicht) $BaO, HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$. Eine wässerige Lösung dieses Salzes giebt mit salpeters. Silberoxyd einen Niederschlag, welcher gewaschen und aus siedendem Wasser umkrystallisirt zu kleinen, weifsen und glänzenden, im diffusen Tageslicht sich unverändert erhaltenden sternförmigen Krystallen wird, $AgO, HO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11} + 2 HO$ (die 2 Aeq. Krystallwasser entweichen bei 100°). Eine wässerige Lösung von saurem äthermekons. Baryt giebt mit essigs. Bleioxyd einen gelblich-weifsen, mit schwefels. Kupferoxyd einen blafsgrünen, mit Eisenchlorid einen rothbraunen Niederschlag, welcher letztere sich in überschüssigem Eisenchlorid zu dunkelrother Flüssigkeit löst. Neutrale Salze der Aethermekonsäure liefsen sich nicht im reinen Zustand erhalten; das neutrale Barytsalz wurde Einmal, nach möglichst genauem Sättigen von Aethermekonsäure mit kohlens. Baryt bei 100°, beim Erkalten der filtrirten Flüssigkeit in kleinen gelben Nadeln, bei 100° getrocknet $2 BaO, C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$, erhalten; andere Male, und ebenso mit anderen alkalischen Erden, wurden Gemenge von neutralem und basischem Salz erhalten; beim Erhitzen der Säure mit überschüssigem kohlens. Silberoxyd bleibt sie in Form einer basischen Verbindung fast gänzlich ungelöst. Beim Erhitzen von Aethermekonsäure mit überschüssigem ätzendem Kali oder Natron werden mekons. Salze gebildet. — Bei Zusatz von überschüssigem starkem wässerigem oder weingeistigem Am-

moniak zu einer Lösung der Aethermekonsäure in warmem Wasser oder Weingeist färbt sich die Flüssigkeit tief gelb und eine gelbe, halb-gallertartige Substanz bildet sich, welche nach dem Waschen mit verdünntem Weingeist an der Luft zu einer amorphen Masse eintrocknet, die sich schwierig zu einem schön gelben Pulver pulvern läfst. Diese Substanz riecht bei dem Lösen in heifsem Wasser nach Ammoniak; die Lösung giebt auf Zusatz von etwas Salzsäure einen weifsen Niederschlag, bei 100° getrocknet $C_{84}H_{39}N_7O_{78}$, welchen sich How = 6 (2 HO, NH_2, $C_{14}HO_{10}$) + NH_3 + 6 HO als durch die Einwirkung von 7 Aeq. Ammoniak auf 6 Aeq. Aethermekonsäure entstehend denkt (6 $C_{18}H_8O_{14}$ + 7 NH_3 − 6 $C_4H_6O_2$ + 6 HO = $C_{84}H_{39}N_7O_{78}$), und als *Mekonamidsäure* bezeichnet (1); bei dem Erhitzen des letzteren Körpers mit Kalilösung wird reichlich Ammoniak entwickelt, und Mekonsäure ist dann in der Flüssigkeit enthalten. Jene gelbe Substanz betrachtet How als ein Ammoniaksalz der Mekonamidsäure, bei 100° oder im leeren Raume getrocknet $C_{84}H_{63}N_{16}O_{75}$ = 9 NH_4O, $C_{84}H_{24}N_7O_{63}$ + 3 HO. Andere, diesem Ammoniaksalz entsprechende, Verbindungen liefsen sich nicht für die Analyse hinlänglich rein darstellen. Mekonsäure.

Mekonäthermekonsäure (vgl. S. 485), durch wiederholtes Lösen in heifsem Wasser gereinigt, ist ein weifses amorphes Pulver, welches mehrmals mit gleichen Eigenschaften und (bei 100° getrocknet) von der Zusammensetzung $C_{32}H_{12}O_{28}$ erhalten wurde, und das How als eine Verbindung von 1 Aeq. Mekonsäure und 1 Aeq. Aethermekonsäure betrachtet ($C_{32}H_{12}O_{28}$ = 3 HO, $C_{14}HO_{11}$ + 2 HO, C_4H_5O, $C_{14}HO_{11}$). Bei Uebersättigung der warmen wässerigen Lösung mit starker Ammoniakflüssigkeit tritt gelbe Färbung ein, aber von dem vorerwähnten gelben Salz der

(1) Wurtz (Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 195) vermuthet, die Zusammensetzung der Mekonamidsäure möge $C_{14}H_3(NH_2)O_{12}$ + HO sein, die ihres Ammoniaksalzes 2 NH_4O, $C_{14}H(NH_2)O_{10}$.

Mekonsäure. Mekonamidsäure wird Nichts abgeschieden; bei Zusatz von Weingeist zu der concentrirten ammoniakalischen wässerigen Lösung scheiden sich kleine gelbe seideartige Büschel ab, und beim Abdampfen einer solchen Lösung bei 100° bleibt ein krystallinischer, theilweise nur schwierig in siedendem Wasser löslicher Rückstand. Bei der Einwirkung von Basen auf die Mekonäthermekonsäure wird diese schnell zersetzt, unter Bildung von mekons. Salzen.

Der Abdampfrückstand, welcher vorzugsweise die *Diäthermekonsäure* enthält (vgl. S. 485), ist eine dickflüssige oder zähe, beim Erkalten krystallinisch erstarrende Masse, welche bei mehrmaligem Umkrystallisiren die Diäthermekonsäure in farblosen abgeplatteten Prismen, im leeren Raume getrocknet $C_{22}H_{12}O_{14} = HO, 2\ C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$, giebt. Dieselbe Verbindung wurde bei einem Versuch erhalten, den neutralen Aether durch Erhitzen von Mekonsäure mit wasserfreiem Weingeist (mit rectificirtem wird sie nicht erhalten) und starker Schwefelsäure in einem Destillationsapparat darzustellen; der syrupdicke Rückstand wurde in vieles kaltes Wasser gegossen, und bald bildete sich ein rosenrother krystallinischer Niederschlag von Diäthermekonsäure, der beim Umkrystallisiren aus Wasser die Säure in farblosen abgeplatteten Prismen gab. Diese Säure schmilzt unter siedendem Wasser, ehe sie sich darin löst, ist leicht löslich in Weingeist, schmilzt trocken bei etwa 110° zu einer gelben durchsichtigen Flüssigkeit; die wässerige Lösung reagirt stark sauer, coagulirt Eiweifs, zersetzt kohlens. Salze, und giebt mit Eisenoxydsalzen rothe Färbung. Sie ist eine einbasische Säure. Bei dem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung derselben in starkem Weingeist wurde die Flüssigkeit bald zu einer fast festen gelben Masse, die nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist Büschel von strahligen seideartigen gelben Nadeln gab, diäthermekons. Ammoniak, im leeren Raume getrocknet $NH_4O, 2\ C_4H_5O, C_{14}HO_{11}$. Dieses Salz löst sich leicht mit gelber Färbung

in Wasser; die Lösung giebt mit Säuren einen Nieder- Mekonsäure.
schlag von Diäthermekonsäure, mit salpeters. Silberoxyd einen gelben, in siedendem Wasser unlöslichen, mit schwefels. Kupferoxyd einen grünen gelatinösen, mit essigs. Bleioxyd einen gelblich-weifsen, mit schwefels. Magnesia einen krystallinischen Niederschlag, mit den Chlorverbindungen von Baryum, Strontium und Calcium blafsgelbe, halb-gallertartige, in siedendem Wasser unlösliche, in einem Ueberschufs der Erdsalze leicht lösliche Niederschläge. Der Barytgehalt des bei 100° getrockneten Barytsalzes entsprach der Formel BaO, 2 C_4H_5O, $C_{14}HO_{11}$. Durch Erhitzen mit Ammoniak scheint die Diäthermekonsäure verändert zu werden.

Ueber einige Salze und Zersetzungsproducte der Pyro- Pyromekonsäure.
mekonsäure hat J. Brown (1) Untersuchungen angestellt. Diese Säure war von Sertürner entdeckt, aber lange für sublimirte Mekonsäure gehalten worden, bis Robiquet (2) ihre Verschiedenheit darthat und für die hypothetisch wasserfreie Pyromekonsäure die Formel $C_{10}H_3O_5$ aufstellte. Liebig (3) machte auf die gleiche Zusammensetzung der Pyromekonsäure und der Pyroschleimsäure aufmerksam, und hielt es für möglich, dafs beide identisch seien; die Verschiedenheit dieser Säuren zeigte Stenhouse (4), welcher die Pyromekonsäure ausführlicher untersuchte.

Brown bereitete die zu seinen Versuchen dienende Pyromekonsäure durch Destillation von unreiner (aus rohem mekons. Kalk durch zweimalige Behandlung mit Salzsäure erhaltener) Mekonsäure bei 260 bis 315°; die übergehende ölige halbflüssige Masse wurde durch Pressen und Sublimiren in einem Glascylinder, welcher mit Querscheide-

(1) Phil. Mag. [4] IV, 161; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 32; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VI, 78; J. pr. Chem. LVIII, 230; Pharm. Centr. 1852, 945; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 115. — (2) Ann. ch. phys. [2] LI, 236; Berzelius' Jahresber. XIII, 244. — (3) Ann. Ch. Pharm. XXVI, 161. — (4) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 18; Berzelius' Jahresber. XXV, 495.

Pyromekonsäure. wänden von Filtrirpapier versehen war, bei verhältnifsmäfsig niedriger Temperatur gereinigt. Die Säure wird so in grofsen durchsichtigen Tafeln erhalten, für welche Brown die Zusammensetzung $C_{10}H_4O_6$ bestätigte; sie löst sich leicht in Wasser und in Weingeist, und krystallisirt aus diesen Lösungen in ziemlich grofsen vierseitigen Prismen; schwach saure Reaction behält sie noch nach dreimaligem Umkrystallisiren aus Wasser. Bei 100° verflüchtigt sie sich allmälig vollständig, wenn sie von Paramekonsäure ganz frei ist; sie giebt mit Eisenoxydsalzen tief rothe Färbung, mit Chlorcalcium, Chlorbaryum, Chlormangan oder schwefels. Magnesia, selbst bei Zusatz von etwas Ammoniak, keine Fällung, mit Quecksilberchlorid nach einiger Zeit einen weifsen amorphen, beim Kochen sich wieder lösenden Niederschlag. Wird eine heifse wässerige Lösung der Pyromekonsäure mit überschüssiger concentrirter Kalilösung versetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle aus, welche die unveränderte Säure enthalten; mit Ammoniak tritt dasselbe ein; in beiden Fällen färbt sich die Flüssigkeit beinahe schwarz. — Aus einer Mischung von warmer ammoniakalischer Lösung der Pyromekonsäure mit essigs. Baryt scheidet sich der pyromekons. Baryt bald in kleinen farblosen seideartigen Nadeln ab, $BaO, C_{10}H_3O_5 + HO$; dieses Salz ist unter den Erdsalzen der Pyromekonsäure am löslichsten in Wasser (100 bei 15°,5 gesättigte Lösung enthalten 2,5 Salz); beim Verdunsten der Lösung im leeren Raume krystallisirt es in kurzen gelblichen Prismen; es löst sich nur wenig in Weingeist, reagirt, wie alle pyromekons. Salze, stark alkalisch, und giebt mit Eisenchlorid schwache rothe Färbung. Bei 100° verliert es Nichts an Gewicht, stärker erhitzt verbrennt es mit schwacher Feuererscheinung, ohne vorher zu schmelzen. — Eine alkoholische Lösung von salpeters. Strontian giebt mit einer ebensolchen ammoniakalisch gemachten von Pyromekonsäure sogleich einen Niederschlag von kleinen seideartigen Nadeln, der aus Wasser umkrystallisirt gelbliche sternförmige Grup-

pen bildet. Das Salz, $SrO, C_{10}H_3O_5 + HO$, ist in Wasser und in Weingeist in der Kälte wenig, in der Wärme reichlicher löslich (100 bei 20° gesättigte wässerige Lösung enthalten 1,3 Salz) und verhält sich in höherer Temperatur wie das vorhergehende. — Eine warme ammoniakalische Lösung von Pyromekonsäure giebt mit essigs. Kalk kleine, farblose, seideartige Nadeln $CaO, C_{10}H_3O_5 + HO$ (bei 100° getrocknet), die in kochendem Weingeist wenig, in Wasser leichter löslich sind (100 bei 15°,5 gesättigte wässerige Lösung enthalten 0,31 Salz). — Warme wässerige Lösung von Pyromekonsäure giebt mit essigs. Magnesia einen weifsen amorphen, in Wasser und in Weingeist wenig löslichen Niederschlag, der bei 100° Nichts an Gewicht verliert und $MgO, C_{10}H_3O_5$ ist. — Eine warme, ammoniakalisch gemachte Lösung von Pyromekonsäure giebt mit essigs. Bleioxyd sogleich einen dichten krystallinischen Niederschlag, welcher in heifsem Wasser wenig, in Weingeist noch weniger löslich ist, am Tageslicht schnell gelb wird, bei 100° Nichts an Gewicht verliert, und die Zusammensetzung $PbO, C_{10}H_3O_5$ hat. — Eine warme wässerige Lösung von Pyromekonsäure giebt mit schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak sogleich einen Niederschlag von glänzenden grünen Nadeln, die in Wasser und in Weingeist nur wenig löslich sind, bei 100° Nichts verlieren und $CuO, C_{10}H_3O_5$ sind. — Die von Stenhouse durch Kochen von Pyromekonsäure mit Eisenoxydhydrat oder schwefels. Eisenoxyd erhaltene braunrothe Verbindung läfst sich nach Brown auch so erhalten, dafs man einer heifsen concentrirten wässerigen Lösung der Säure Eisenchlorid zusetzt, wo sich die Verbindung allmälig in zinnoberrothen Krystallen, bei 100° getrocknet $Fe_2O_3, 3\ C_{10}H_3O_5$, absetzt, welche die von Stenhouse angegebenen Eigenschaften zeigen. — Die Bildung von Pyromekonsäure-Aether durch Einwirkung von salzs. Gas auf eine Lösung der Säure in wasserfreiem Weingeist gelang nicht; die Säure schied sich unverändert ab.

Pyromekonsäure.

Pyromekonsäure.

Krystallisirte Pyromekonsäure, in der Kälte mit starker Salpetersäure befeuchtet, wird weiſs und gelatinös, salpetrige Säure entwickelt sich, und bei mäſsiger Erwärmung tritt lebhafte Einwirkung ein, unter Bildung von Oxalsäure und Blausäure. — Schwefelsäure wirkt in der Kälte auf Pyromekonsäure nicht ein, bei gelindem Erwärmen tritt Lösung ein und beim Erkalten scheidet sich die Pyromekonsäure wieder ab. — Versuche, durch Einwirkung von Chlor Substitutionsproducte der Pyromekonsäure zu erhalten, gelangen nicht, da letztere dabei stets vollständig zersetzt wurde; unter den Zersetzungsproducten fand sich etwas Oxalsäure. — Bromwasser wird von überschüssiger starker wässeriger Lösung der Pyromekonsäure schnell aufgenommen; aus der farblosen Flüssigkeit scheiden sich nach einiger Zeit kleine farblose Prismen von *Brompyromekonsäure* $C_{10}H_3BrO_6$ ab. (Bei überschüssigem Bromwasser bildete sich diese Säure nicht, und in der abgedampften, schwarz gewordenen Flüssigkeit fand sich Oxalsäure). Diese ist wenig löslich in kaltem, reichlicher in heiſsem Wasser, röthet Lackmuspapier schwach, löst sich leicht in siedendem Weingeist und krystallisirt aus dieser Lösung in faserigen Tafeln oder kurzen Prismen; sie giebt mit Eisenoxydsalzen tiefpurpurrothe Färbung, mit salpeters. Silberoxyd keinen Niederschlag (sie reducirt beim Kochen das Silberoxyd nicht), mit Chlorbaryum, Chlorcalcium und schwefels. Magnesia, selbst bei Zusatz von Ammoniak, keine Fällung, mit schwefels. Kupferoxyd-Ammoniak erst in der Hitze einen bläulichen Niederschlag. Durch Salpetersäure wird sie unter Aufbrausen zersetzt, durch Schwefelsäure ohne ersichtliche Zersetzung gelöst. Die Säure schmilzt beim Erhitzen und schwärzt sich dann unter Entwickelung von Bromwasserstoff; bei längerem Erhitzen sublimirt eine weiſse krystallinische Substanz. Eine warme weingeistige Lösung der Säure giebt mit weingeistigem essigs. Bleioxyd einen weiſsen Niederschlag von kleinen, in Wasser und in Weingeist unlöslichen Nadeln, die bei 100° Nichts an Gewicht verlieren und PbO, $C_{10}H_2BrO_5$

+ HO sind. — Ueber ein Substitutionsproduct der Pyromekonsäure mit Jod will Brown später Genaueres mittheilen.

Gerland (1) theilte aus einer Untersuchung über die Benzaminsäure, Anthranilsäure und Carbanilsäure, welche im nächsten Jahresbericht zu besprechen sein wird, vorläufig mit, dafs die Anthranilsäure und die Benzaminsäure nur isomer, nicht identisch sind, und dafs die Anthranilsäure, wie A. W. Hofmann (2) früher vermuthet hatte, bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf eine verdünnte warme wässerige Lösung der ersteren, bis kein Stickgas mehr entwickelt wird, zu Salicylsäure wird, welche aus der klar bleibenden Flüssigkeit beim Verdampfen derselben in langen Nadeln auskrystallisirt ($HO, C_{14}H_6NO_3 + NO_3 = HO, C_{14}H_5O_5 + HO + 2 N$). Die Benzaminsäure giebt unter denselben Umständen keine Spur Salicylsäure. Salicylsäure.

Chiozza (3) hat die Einwirkung des Phosphorchlorids PCl_5 auf Salicylsäure untersucht, und gefunden, dafs die Zersetzung sich zwar zunächst in entsprechender Weise, wie für die von Cahours untersuchte Einwirkung des Phosphorchlorids auf andere Säuren, die Benzoësäure z. B. (vgl. S. 443), formuliren läfst, dafs aber das erste Zersetzungsproduct nicht unmittelbar zu Chlorwasserstoff und Chlorsalicyl zerfällt, und die nachher bewirkte Spaltung des Zersetzungsproducts nicht Chlorsalicyl, sondern die mit diesem isomere *Chlorbenzoësäure* giebt. Bei der Destillation der durch Einwirkung des Phosphorchlorids auf Salicylsäure erhaltenen Flüssigkeit steigt der Siedepunct rasch und zuletzt bläht sich der Rückstand stark auf und hinterläfst er leichte Kohle. Wird bei der Rectification des Destillats nur das bei 200 bis 250° Uebergehende aufgefangen, so er-

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 133. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXV, 361; Chem. Soc. Qu. J. III, 235. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 102; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 850; Instit. 1852, 174; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 317; J. pr. Chem. LVII, 28; Pharm. Centr. 1852, 575; Chem. Gaz. 1852, 319.

Salicylsäure. hält man eine ölartige, das Licht stark brechende, erstickend riechende Flüssigkeit, die durch kaltes Wasser nur langsam zersetzt, durch siedendes Wasser sogleich zu Chlorwasserstoff und Chlorbenzoësäure wird. Der ölartige Körper war nicht rein zu erhalten, mufs indefs nach dieser Zersetzung $C_{14}H_{5}ClO_{4}$, HCl sein. Die Chlorbenzoësäure, $C_{14}H_{5}ClO_{4}$, welche schon Stenhouse (1) durch Einwirkung von Chlor auf Benzoësäure dargestellt hatte, bildet schöne glänzende Nadeln, die sich ziemlich leicht in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser lösen; ihr Schmelzpunct liegt um einige Grade höher als der der Benzoësäure; sie sublimirt ohne Zersetzung. Sie ist gänzlich verschieden von dem damit isomeren, von Piria als Chlorsalicyl bezeichneten Körper; ihr Silberoxydsalz, welches sich als krystallinischer Niederschlag ausscheidet, ist AgO, $C_{14}H_{4}ClO_{3}$, und ihr Barytsalz ergab die Zusammensetzung BaO,$C_{14}H_{4}ClO_{3}$.

Nitrozimmtsäure. Chiozza (2) hat ferner die Einwirkung des Schwefelammoniums auf Nitrozimmtsäure untersucht, und ist zu anderen Resultaten gekommen, als E. Kopp (3), welcher bei Einwirkung von Schwefelammonium auf eine alkoholische Lösung von Nitrozimmtsäure die Bildung einer in Warzen krystallisirenden organischen Base und eines gelben Harzes beobachtete. Nach Chiozza scheidet sich bei dem Sieden einer Lösung von Nitrozimmtsäure in wässrigem Schwefelammonium bald reichlich Schwefel aus, und wird dann das Product mit schwach überschüssiger Salzsäure versetzt, so erhält man eine stark gefärbte Flüssigkeit, die filtrirt und bei gelinder Wärme eingedampft kleine braune Krystalle giebt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren der letzteren aus siedendem Wasser erhält man weifse seideartige Nadeln, bei 100° getrocknet $C_{18}H_{7}NO_{2}$, welche Chiozza als *Carbostyril* bezeichnet. Die Bildung derselben aus der Nitrozimmtsäure $C_{18}H_{7}NO_{8}$

(1) Ann. Ch. Pharm. LV, 1; Berzelius' Jahresber. XXVI, 445. — (2) Compt. rend. XXXIV, 598; Instit. 1852, 255; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 117; J. pr. Chem. LVI, 339; Pharm. Centr. 1852, 426. — (3) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 737.

könnte man einfach als auf Desoxydation beruhend betrachten; Chiozza hält es indeſs für wahrscheinlicher, daſs sich zuerst eine Säure $C_{18}H_{9}NO_{4}$ bilde und aus dieser durch Austreten von 2 HO des Carbostyril entstehe. Letzteres hat indifferenten Charakter, löst sich ziemlich leicht in siedendem, fast gar nicht in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und in Aether, in Salzsäure leichter als in reinem Wasser; es ist unlöslich in Ammoniak, leicht und ohne Zersetzung löslich in concentrirter Kalilauge; beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure wird es nicht verändert und durch Ammoniak wieder krystallinisch abgeschieden. Beim Kochen mit Silberoxyd bildet es mit diesem eine in siedendem Wasser unlösliche Verbindung. Erhitzt schmilzt es zu einem farblosen, beim Erkalten strahlig-krystallinisch erstarrenden Oel; länger erhitzt sublimirt es unzersetzt zu glänzenden Nadeln. Beim Erhitzen mit Kalihydrat entwickelt es kein Ammoniak, sondern eine dem Anilin ähnliche und. auch an es erinnernd riechende Base. Chiozza betrachtet das Carbostyril als das Nitryl einer der Carbanilsäure ähnlichen Säure, welche an der Stelle des Anilins Styrilin (die aus Nitrostyrol durch Reduction zu erhaltende Base) enthalte; wie das Carbanil $C_{14}H_{5}NO_{2}$ sich zu Carbanilsäure $C_{14}H_{7}NO_{4}$ verhalte, so das Carbostyril $C_{18}H_{7}NO_{2}$ zu jener Säure $C_{18}H_{9}NO_{4}$. Nitrozimmtsäure.

Von dem Milchsäureäther giebt Strecker (1) an, daſs derselbe durch Destillation von trockenem milchs. Kalk mit ätherschwefels. Kali erhalten wird, aber in Berührung mit Wasser leicht zu Milchsäure und Weingeist zerfällt. Er ist eine farblose dünne Flüssigkeit von schwachem Geruch. Er löst Chlorcalcium in groſser Menge zu einer syrupdicken Flüssigkeit, aus welcher sich in der Kälte farblose Krystallnadeln $C_{20}H_{20}O_{12} + CaCl = 2\,(C_{4}H_{5}O,\ C_{6}H_{5}O_{5}) + CaCl$ abscheiden; bei gelindem Erhitzen dieser Chlor- Milchsäure.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 247; Pharm. Centr. 1852, 428; Arch. ph. nat. XX, 65.

Milchsäure. calciumverbindung erhält man reinen neutralen Milchsäureäther, der aber mit Wasser gemischt eine sogleich sauer reagirende Flüssigkeit giebt. Die Zusammensetzung dieser Verbindung spricht dafür, dafs die Milchsäure als eine zweibasische Säure zu betrachten ist, und einen weiteren Beweis für diese Ansicht fand Strecker in der Existenz eines Doppelsalzes dieser Säure, welches Kali und Kalk enthält. Wird eine Lösung von milchs. Kalk zur Hälfte mit kohlens. Kali ausgefällt und die Flüssigkeit eingedampft, so scheiden sich aus der heifsen concentrirten Lösung farblose harte Krystalle KO, CaO, $C_{12}H_{10}O_{10}$ aus, die sich leicht in Wasser lösen; aus der verdünnten Lösung krystallisirt milchs. Kalk, aber durch Eindampfen der Lösung kann das Doppelsalz wieder erhalten werden.

Homolactinsäure. Cloëz (1) untersuchte eine eigenthümliche Säure, welche bei Bereitung des Knallquecksilbers, durch die Einwirkung der Salpetersäure auf Weingeist bei Gegenwart von salpeters. Quecksilber, in der vom ausgeschiedenen Knallquecksilber getrennten Flüssigkeit bleibt. Wird diese Flüssigkeit mit kohlens. Kalk gesättigt und das Filtrat im Wasserbad der Destillation unterworfen, so gehen Aldehyd, Salpeteräther, Ameisenäther und Essigäther in das Destillat über, und es bleibt ein syrupdicker, schwarzer, nach Caramel riechender Rückstand, welcher viel salpeters. und ameisens. Kalk, etwas essigs. Kalk und das Kalksalz der eigenthümlichen Säure enthält. Bei freiwilliger Verdunstung dieses Rückstands entsteht eine krystallinische Masse, aus welcher man den gelöst bleibenden salpeters. Kalk durch Abgiefsen und Waschen mit Weingeist entfernt; den Rückstand löst man in Wasser, fällt den Kalk genau mittelst Oxalsäure aus, und destillirt aus dem Filtrat die Ameisensäure und die Essigsäure ab, wobei ein bräunlich gefärbter, stark saurer Syrup zurückbleibt. Diese unreine Säure wird

(1) Compt. rend. XXXIV, 864; Instit. 1852, 73; Arch. phys. nat. XIX, 309; J. pr. Chem. LV, 483; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 282; Pharm. Centr. 1852, 291.

mittelst mit Salzsäure ausgewaschener Thierkohle entfärbt, an Kalk gebunden und das Kalksalz durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt; es bildet zusammengewachsene leichte kleine Warzen und gleicht dem milchs. Kalk, von welchem es sich indeſs durch seine Unlöslichkeit in siedendem Weingeist unterscheidet. Durch Zersetzung des reinen Kalksalzes mittelst Oxalsäure erhält man eine farblose Säure, die im Wasserbade und dann im leeren Raume über Schwefelsäure bei 66° möglichst concentrirt einen farb- und geruchlosen Syrup von 1,197 spec. Gew. bei 13° und der Zusammensetzung $C_4H_4O_6$ bildet. Mit Rücksicht darauf, daſs diese Säure der Milchsäure $C_6H_6O_6$ homolog ist, bezeichnet Cloëz die erstere als *Homolactinsäure* (1). Diese Säure zieht die Feuchtigkeit der Luft rasch an, sie ist löslich in Alkohol und in Aether; sie coagulirt die Milch; sie löst Eisen und Zink unter Wasserstoffentwickelung. In geschlossenem Raume über 200° erhitzt zersetzt sie sich unter Bildung weiſser, sich zu einem weiſsen Körper verdichtender Dämpfe, und Hinterlassung eines kohligen Rückstandes. Das Silbersalz dieser Säure krystallisirt in langen dünnen farblosen Blättern, $AgO, C_4H_3O_5$, die in kaltem Wasser nur wenig löslich sind. Homolactinsäure.

Ueber *Liquor ferri acetici* hat Bolle (2), über *Tinctura ferri acetici aetherea* Gonnermann (3), über *Tinctura cupri acetici* (4) und *Tinctura ferri acetici Rademacheri* (5) Wackenroder Mittheilungen gemacht. Essigsäure.

Nach Völckel (6) wird das Aceton, wie durch Aetzkali, so auch durch Aetzkalk zu Xylitöl (7) umgewandelt ($2\,C_6H_6O_2 - 3\,HO = C_{12}H_9O$). Beim Zusammenbringen von Aceton mit feingeriebenem Kalk zeigt sich Anfangs Aceton.

(1) Die Zusammensetzung der Homolactinsäure ist dieselbe wie die der von Socoloff und Strecker (Jahresber. f. 1851, 460) untersuchten Glycolsäure. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 264; Pharm. Centr. 1852, 559. — (3) Arch. Pharm. [2] LXX, 136. — (4) Arch. Pharm. [2] LXX, 260; Pharm. Centr. 1852, 543. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXI, 156; Pharm. Centr. 1852, 687. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 63. — (7) Vgl. Jahresber. f. 1851, 499.

Aceton. keine Einwirkung; im Verlauf einiger Wochen verschwindet das erstere, indem es mit dem Kalk eine feste Masse bildet, aus welcher sich im Wasserbad nur wenig Aceton abdestilliren läfst. Bei Zusatz von Wasser löscht sich der Kalk, eine kleine Menge Aceton läfst sich nun abdestilliren, und bei fortgesetztem Erhitzen geht mit dem Wasser ein schwach gelblich gefärbtes Oel über, welches für sich etwas über 100° zu sieden anfängt, aber gröfstentheils erst zwischen 200 und 220° übergeht; aus der rückständigen Kalkmasse kann durch Salzsäure eine kleine Menge eines gefärbten Harzes abgeschieden werden. Ebenso, wie Aceton, verhält sich der nach Völckel's Ansicht mit dem letzteren isomere Xylit (1). Auf dieser Zersetzung des Acetons und Xylits, die in der Wärme schneller vor sich geht, beruht nach Völckel die Reinigung des Holzgeists durch Destillation über Aetzkalk.

Propionsäure o. Metacetonsäure. R. W. Forster (2) erhielt bei einem Versuch, Metacetonsäure nach Keller's Verfahren (3) darzustellen, letztere nicht. Er liefs das Gemenge aus Kleie, Lederschnitzeln, kohlens. Kalk und Wasser drei Wochen lang an einem mäfsig warmem Orte stehen; die sich bei der Gährung bildende Säure schien ihm vorzugsweise Ameisensäure zu sein.

Valeriansäure. Veranlafst durch Dessaignes' Angabe (4), dafs sich die in Valerianawurzel fertig gebildete Valeriansäure gegen Salpetersäure etwas anders verhalte, als die aus Amyloxydhydrat durch Oxydation künstlich dargestellte, untersuchte Erdmann (5) das Verhalten beider Arten Valeriansäure im polarisirten Lichte, fand aber an beiden nicht das geringste Rotationsvermögen.

Capronsäure; Caprylsäure; Caprinsäure. A. Müller (6) fand bei Untersuchung des Fuselöls, welches bei der Destillation von Weingeist aus gegohrener Runkelrübenzucker-Melasse erhalten war, den sauren, durch

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 498. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 28; J. pr. Chem. LVI, 248. — (3) Jahresber. f. 1850, 396. — (4) Jahresber. f. 1851, 439. — (5) J. pr. Chem. LV, 192. — (6) J. pr. Chem. LVI, 103.

kohlens. Kali entziehbaren Bestandtheil vorzugsweise aus Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$ und Capronsäure $C_{12}H_{12}O_4$ bestehend, welchen vielleicht auch etwas einer fetten Säure von höherem Atomgewicht und wohl auch Buttersäure beigemischt war. Der neutrale Bestandtheil, welcher bei Behandlung des Fuselöls mit kohlens. Kali als braunes, aromatisch riechendes Oel oben aufschwamm, enthielt vorzugsweise einen bei 255 bis 260° siedenden ölartigen Körper, vielleicht eine ätherartige Verbindung, die aber von Müller nicht genauer erforscht wurde. Capronsäure; Caprylsäure; Caprinsäure.

Rowney hatte früher (1) in dem Fuselöl aus schottischen Brennereien Caprinsäure $C_{20}H_{20}O_4$ gefunden und dabei angegeben, in demselben sei auch noch eine andere fette Säure enthalten. Er hat jetzt (2) die letztere genauer als Caprylsäure $C_{16}H_{16}O_4$ bestimmt. Er erhielt diese aus dem bei 190 bis 220° siedenden Theil des Fuselöls (in dem bei höherer Temperatur siedenden Theil ist vorzugsweise Caprinsäure enthalten) durch Zersetzung desselben mittelst siedender Aetzkalilauge, Abscheiden des sauren Bestandtheils mittelst verdünnter Schwefelsäure, Lösen des sich abscheidenden öligen Gemenges von Säuren in Ammoniak, Fällen mit Chlorbaryum und fractionirtes Krystallisiren der Barytsalze, wo zuerst caprins. Baryt, dann aus der Mutterlauge capryls. Baryt krystallisirte.

Chiozza (3) hat eine Verbindung von Pelargonsäure mit Stickoxyd untersucht, welche er bei einem Versuch, nach dem von Gerhardt (4) angegebenen Verfahren Pelargonsäure durch Einwirkung von Salpetersäure auf Rautenöl darzustellen, erhielt, und die sich sowohl bei Behandlung des Rautenöls mit einem gleichen Gewicht käuflicher Salpetersäure, die mit einem gleichen Volum Wasser verdünnt war, als bei Behandlung mit reiner Salpetersäure Pelargonsäure.

(1) Jahresber. f. 1851, 442. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 22; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 246. — (3) Compt. rend. XXXV, 797; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 225; J. pr. Chem. LVIII, 216; Pharm. Centr. 1853, 56. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 720 f.

Pelargonsäure.

bildete. Die nach 3- bis 4stündigem Sieden von der Salpetersäure abgenommene ölartige Schichte wurde mit concentrirter Aetzkalilauge behandelt; es bildete sich eine Art syrupdicker, stark gefärbter Emulsion, in welcher ein krystallinischer Niederschlag suspendirt war, dessen Menge auf Zusatz von mehr Wasser zunahm. Der von der Flüssigkeit (die zur Darstellung der Pelargonsäure verwendet wurde) getrennte Niederschlag wurde durch Behandlung mit Aether von einem ihm anhängenden neutralen Oel gereinigt und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Die so erhaltenen schön gelben, stark glänzenden quadratischen Tafeln lösen sich in Wasser und in Weingeist in der Kälte sehr wenig, beim Sieden leicht; bei raschem Erhitzen brennen sie ab wie ein Gemenge aus Salpeter und Kohle, und hinterlassen sie kohlens. Kali. Aus dieser Kaliverbindung scheidet sich nach dem Lösen in siedendem Wasser und Zusatz einer verdünnten Mineralsäure die darin enthaltene Säure als schweres, schwach gelblich gefärbtes, schwach und der Pelargonsäure unähnlich riechendes Oel ab; diese Säure hat, mit siedendem Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet (Chlorcalcium ist darin etwas löslich und defshalb zum Trocknen nicht anzuwenden), die Zusammensetzung $C_{18}H_{18}O_4, 2NO_2$; sie macht auf Leinen einen gelben Fleck, auf Papier einen beim Erwärmen verschwindenden Fettfleck; bei dem Erhitzen entwickelt sie plötzlich reichlich Stickoxyd, welchem brennbare Gase beigemengt sind. Direct, durch Einwirkung von Stickoxyd auf Pelargonsäure, liefs sich diese Säure nicht darstellen, und Chiozza vermuthet, dafs dieselbe durch die Einwirkung des Kalis auf die Oxydationsproducte des Rautenöls entstehe. Die Salze dieser Säure sind alle in kaltem Wasser nur sehr wenig löslich. Das Natronsalz bildet gelbe, denen des Kalisalzes ähnliche Blättchen; das Ammoniaksalz bildet glänzende, in die Länge gezogene Blättchen und ist so schwer löslich, dafs ein mit der freien Säure getränktes Papier bei dem Eintauchen in eine selbst mit dem 1000fachen Volum Was-

ser verdünnte Ammoniakflüssigkeit gelb und undurchsichtig wird. Das Barytsalz, durch doppelte Zersetzung erhalten, bildet ein gelbes, sehr leichtes Pulver $BaO, C_{18}H_{17}O_3, 2NO_2$; das Silbersalz, von entsprechender Zusammensetzung und ähnlichem Aussehen wie das Barytsalz, brennt beim Erhitzen mit grünlicher Flamme. Pelargonsäure.

R. Wagner (1) empfiehlt, Behufs der Darstellung von rohem, wegen seines Geruchs nach Quitten vielleicht in der Parfumerie brauchbarem pelargons. Aethyloxyd (2), Rautenöl mit der doppelten Menge sehr verdünnter Salpetersäure bis zum beginnenden Sieden zu erhitzen, wo nach einiger Zeit Theilung der Flüssigkeit in zwei Schichten eintritt, die untere Schichte im Chlorzinkbad von dem gröfsten Theile der beigemischten Salpetersäure zu befreien, die in der Flüssigkeit befindlichen weifsen Flocken (wahrscheinlich Fettsäure) abzufiltriren, und die saure Flüssigkeit mit Weingeist gemischt längere Zeit bei gelinder Wärme zu digeriren, um eine weingeistige Lösung von pelargons. Aethyloxyd zu bilden. Noch vortheilhafter dürfte seiner Ansicht nach für die Darstellung einer solchen Lösung von der Oelsäure (3) auszugehen sein.

Delffs (4) hat das Aceton der Cocinsäure, der nach Saint-Èvre (5) in dem Cocosnufsöl enthaltenen Säure $C_{22}H_{22}O_4$, untersucht, und die Untersuchung der Acetone einiger anderen fetten Säuren veranlafst. Er hält es bei der Darstellung von Acetonen, um die Beimengung von Kohlenwasserstoffen zu verhüten, für zweckmäfsig, die Säuren nicht mit einem Ueberschufs von Kalk oder Baryt, son- Cocinsäure.

(1) J. pr. Chem. LVII, 440; Pharm. Centr. 1853, 94. — (2) H. Schwarz (Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 82) giebt an, in einer unter der Bezeichnung *Ungarweinöl* verkauften, zur Nachbildung von Cognac dienenden Essenz wesentlich önanthsaures Aethyloxyd gefunden zu haben. — (3) Ueber die Bildung der Pelargonsäure aus Oelsäure vgl. Redtenbacher in Ann. Ch. Pharm. LIX, 52. — (4) Pogg. Ann. LXXXVI, 587; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 289; J. pr. Chem. LVII, 365; Pharm. Centr. 1852, 705. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 560.

Cocinsäure. dern mit einer dieser Basen zu neutralem Salz vereinigt zu destilliren; er hält es nicht für nothwendig, die Säuren selbst zu reinigen, sondern zieht vor, die verseiften Fette mit Chlorcalcium zu fällen, den ausgewaschenen und bei 100° getrockneten Niederschlag der Destillation zu unterwerfen, und aus dem Destillat ein reines Aceton durch wiederholtes Umkrystallisiren aus siedendem wasserfreiem Weingeist, bis der Schmelzpunkt des Auskrystallisirenden constant bleibt, zu gewinnen. Das in dieser Art dargestellte *Cocinon*, $C_{42}H_{42}O_2$, krystallisirt in leichten, blendend weifsen Schuppen, schmilzt bei 58° (1), und erstarrt zu einer krystallinischen wallrathähnlichen Masse; es ist geruch- und geschmacklos, löst sich leichter in Aether, als in wasserfreiem Alkohol; sein Siedepunkt liegt erst über dem des Quecksilbers.

Laurostearinsäure. Overbeck (2) hat auf Delffs' Veranlassung das Laurostearon und das Myriston untersucht. — Das aus der in den Lorbeeren nach Marsson's (3) Untersuchung enthaltenen Laurostearinsäure $C_{24}H_{24}O_4$ sich ableitende *Laurostearon* $C_{46}H_{46}O_2$, in ähnlicher Weise wie das sogleich zu besprechende Myriston dargestellt, krystallisirt in blendend weifsen Schuppen, schmilzt bei 66°, erstarrt zu einer strahlig krystallinischen Masse, und wird beim Zerreiben stark

Myristinsäure. electrisch. — Zur Darstellung des *Myristons* $C_{50}H_{50}O_2$ (4) wurde käufliche Muscatbutter in Aether gelöst, das auskrystallisirende unreine Myristin wiederholt umkrystallisirt, durch längeres Schmelzen im Wasserbad von anhängendem flüchtigem Oel befreit, nochmals aus einer Mischung von gleichviel Aether und 96 procentigem Weingeist krystallisirt, und mit Natron verseift; die heifse Lösung der Seife wurde

(1) Delffs macht darauf aufmerksam, dafs die Schmelzpunkte des Cocinons, des Laurostearons und des Myristons regelmäfsig eine Differenz um 8 bis 9° für eine Zusammensetzungs-Differenz um C_4H_4 zeigen. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 591; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 289; J. pr. Chem. LVII, 366; Pharm. Centr. 1852, 705. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLI, 329; Berzelius' Jahresber. XXIII, 395. — (4) Diese Formel giebt Overbeck; da aber die Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ ist, mufs das Myriston $C_{54}H_{54}O_2$ sein.

mit heifser Chlorcalciumlösung gefällt, der myristins. Kalk bei 100° getrocknet und in kleinen Mengen bei vorsichtiger Erwärmung der Destillation unterworfen, bis braungefärbte Tropfen überzugehen anfingen; das übergegangene, in farblosen Tropfen erstarrende Myriston wurde nochmals aus wasserfreiem Alkohol, unter Beihülfe von Thierkohle, umkrystallisirt. So dargestellt bildet es blendend weifse, perlmutterglänzende, geruch- und geschmacklose Schuppen; es schmilzt bei 75°, erstarrt strahlig krystallinisch, und wird beim Zerreiben stark electrisch. Myristinsäure.

Aethalsäure. Wallrath.

Aus dem Wallrath hatte Chevreul (1) durch Verseifung eine dem Alkohol sich ähnlich verhaltende Substanz, das Aethal $C_{32}H_{34}O_2$, erhalten, neben fetter Säure, die er für ein Gemenge von Margarinsäure und Oelsäure hielt. Dumas und Stas (2) hatten später gefunden, dafs das Aethal bei dem Erhitzen mit Kali-Kalk zu einer Säure, Aethalsäure $C_{32}H_{32}O_4$, wird, und L. Smith (3) hatte gefunden, dafs dieselbe Säure neben Aethal bei der Verseifung des Wallraths erhalten wird. Seitdem betrachtete man im Allgemeinen den Wallrath als aus äthals. Cetyloxyd, $C_{32}H_{33}O$, $C_{32}H_{31}O_3$, bestehend, und bezeichnete diese Verbindung im reineren Zustande als Cetin.

Dafs dieses s. g. Cetin bei der Verseifung nicht Eine, sondern mehrere fette Säuren gebe, hatte Heintz schon früher (4) behauptet. Er hat später (5) eine ausführliche Untersuchung des Wallraths veröffentlicht. Er verseifte käuflichen Wallrath durch Kochen mit alkoholischer Kalilösung (diese enthielt etwa $1/6$ des Gewichts des Wallraths an trockenem Aetzkali) bis zur vollständigen Lösung, de-

(1) Recherches sur les corps gras, 170. — (2) Ann. ch. phys. [2] LXXIII, 124; Berzelius' Jahresber. XXI, 560. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLII, 241; Berzelius' Jahresber. XXIII, 671. — (4) Jahresber. f. 1851, 447. — (5) Pogg. Ann. LXXXVII, 21. 267; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 326; J. pr. Chem. LVII, 30; Pharm. Centr. 1852, 588; Chem. Gaz. 1852, 321; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 361; J. pharm. [3] XXII, 471; Instit. 1852, 365. Ueber die Verseifung des Wallraths und das Aethal vgl. auch Fridau's Untersuchungen über Cetylverbindungen.

Aethalsäure. Wallrath. stillirte nach Zusatz von Wasser den Alkohol ab, und zersetzte die rückständige Seife durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. In der hierbei erhaltenen wässerigen Flüssigkeit fand er eine sehr geringe Menge Glycerin. Die durch Schwefelsäure abgeschiedene fette Masse löste er in heifsem Alkohol, versetzte die Lösung mit schwach überschüssigem Ammoniak und dann mit einer concentrirten siedenden Lösung von Chlorbaryum. Der hierbei entstehende Niederschlag *(a)* wurde heifs abfiltrirt und im Wasserbadtrichter mit heifsem Alkohol ausgewaschen, bis dieser kein Aethal mehr auszog; aus der davon getrennten alkoholischen Flüssigkeit wurde eine weitere Quantität Barytsalz *(b)* erhalten, indem der Alkohol abdestillirt und der Rückstand mit kaltem Aether ausgewaschen wurde; in der ätherischen Lösung war Aethal und noch eine geringe Menge Barytsalz *(c)* enthalten. Aus dem beim Abdestilliren des Aethers aus der letzteren Lösung bleibenden Rückstand wurde das Aethal durch Ausziehen des noch in der Masse enthaltenen Baryts mittelst kochender verdünnter Salzsäure und oft wiederholtes Umkrystallisiren des Rückstands aus Alkohol rein dargestellt (bei dem Abkühlen der heifsgesättigten Lösung in Alkohol schied sich vor dem Aethal eine kleine Menge unzersetzten Wallraths in perlmutterglänzenden Schuppen ab); den Schmelzpunkt des reinen Aethals fand Heintz bei 49 bis 49°,5, und er bestätigte dafür die Zusammensetzung $C_{32}H_{34}O_2$. In der alkoholischen Mutterlauge, aus welcher beim ersten Umkrystallisiren des Aethals dieses möglichst vollständig ausgeschieden worden war, waren neben etwas Aethal die Säuren vom Barytsalz *c* und ein anderer, bei 10 bis 12° schmelzender Körper $C_{18}H_{18}O_2$ enthalten, dessen Menge für eine genauere Untersuchung unzureichend war.

Die in den aufgezählten verschiedenen Portionen Barytsalz enthaltenen fetten Säuren suchte Heintz durch fractionirte Fällung (1) mit essigs. Bleioxyd und haupt-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 446. 639.

sächlich mit essigs. Baryt zu trennen. In dem in Alkohol schwerer löslichen Theile der in dem Barytsalz *a* (welches die bei weitem gröfsere Menge der bei der Verseifung des Wallraths auftretenden fetten Säuren enthielt) enthaltenen fetten Säuren fand er eine über 62° schmelzende Säure, die nicht näher untersucht werden konnte, aber nach seiner Vermuthung vielleicht Stearophansäure $C_{36}H_{36}O_4$ ist, Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4$ anscheinend in gröfster Menge, und Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ in geringerer Menge; in dem in Alkohol leichter löslichen Theile fand er, neben geringen Mengen der vorhergehenden Säuren, Myristinsäure $C_{28}H_{28}O_4$ und Cocinsäure $C_{26}H_{26}O_4$ (1) (aufserdem glaubte er darin mit Wahrscheinlichkeit geringe Spuren von Oelsäure, und eine geringe Menge eines indifferenten öligen, in heifsem Alkohol schwer löslichen, anscheinend aus $C_{28}H_{26}O_4$ bestehenden Körpers dargethan zu haben, von welchem letzteren er es dahin gestellt sein liefs, ob derselbe ein Product der Verseifung des Wallraths sei oder in demselben präexistire). — In dem Barytsalz *b* fand er, neben Oelsäure oder einer dieser ähnlichen Säure und geringen Mengen Margarinsäure, Palmitinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure, eine von ihm als *Cetinsäure* bezeichnete, bei 53°,5 schmelzende, in concentrisch-gruppirten, perlmutterartig glänzenden Blättchen erstarrende Säure $C_{30}H_{30}O_4$. — In dem Barytsalz *c* fand er Cocinsäure, wahrscheinlich mit etwas Oelsäure.

Aethalsäure. Wallrath.

Heintz hielt hiernach den reinen Wallrath für bestehend aus den mit den Aetherarten analogen Verbindungen, welche sich aus Stearophansäure, Margarinsäure, Pal-

(1) Als Cocinsäure bezeichnet Heintz nicht die von Saint Èvre (Jahresber. f. 1847 u. 1848, 560) so benannte Säure, für welche der Letztere die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}O_4$ gefunden hatte, sondern die von Bromeis (Ann. Ch. Pharm. XXXV, 277; Berzelius' Jahresber. XXI, 311) als Cocostalgsäure bezeichnete Säure, für welche die Analysen des Letztern, zuerst durch $C_{27}H_{27}O_4$ ausgedrückt, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet besser auf $C_{26}H_{26}O_4$ passen.

Aethalsäure. Wallrath.

mitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure einerseits und Aethal andererseits ableiten. Er läugnete, dafs derselbe bei der Verseifung wesentlich Aethalsäure neben Aethal gebe, und auch die durch Einwirkung von Alkalien auf Aethal bei einer 220° nicht übersteigenden Temperatur sich bildende Säure, welche bisher als reine Aethalsäure betrachtet wurde, betrachtete Heintz als ein Säuregemenge. Aethalsäure, als eine eigenthümliche, bei 55° schmelzende Säure $C_{32}H_{32}O_4$ existire nicht (1).

Bald darauf (2) änderte Heintz die Deutung einzelner der im Vorstehenden mitgetheilten Resultate. Er glaubt gefunden zu haben, dafs die Margarinsäure nur eine Mischung von Stearinsäure und viel Palmitinsäure sei, und betrachtet sie demgemäfs nicht mehr als ein eigenthümliches Verseifungsproduct des Wallraths. Die von ihm aus letzterem erhaltene, über 62° schmelzende Säure (S. 505) betrachtet er als identisch mit der Stearinsäure. — Er untersuchte ausführlicher die Einwirkung von Kali-Kalk auf Aethal. Eine lebhaftere Einwirkung und Wasserstoffentwickelung beobachtete er jetzt erst bei 263 bis 275°, und die sich bildenden Säuren erkannte er als aus viel Palmitinsäure (3) und wenig Stearinsäure bestehend. Für die letztere eine ähnliche Entstehungsweise, wie die der Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$ aus dem Aethal $C_{32}H_{34}O_2$, voraussetzend, nimmt er in dem Aethal (welches er also noch nicht rein dargestellt hatte) neben reinem Aethal (Cetyloxydhydrat $C_{32}H_{34}O_2$) einen analogen Körper $C_{36}H_{38}O_2$, *Stethal* oder *Stethyloxydhydrat*, als vorkommend an, und er betrachtet jetzt den Wallrath als bestehend aus den Verbindungen des Cetyloxyds und des Stethyloxyds mit Stearin-

(1) Vgl. das unter (3) Gesagte. — (2) In der S. 515 angef. Abhandl. — (3) Für die Palmitinsäure und die Aethalsäure, beide $C_{32}H_{32}O_4$, wurden früher die Schmelzpunkte verschieden angegeben, von mehreren Chemikern wurden diese Säuren indefs schon früher als identisch betrachtet. Heintz' Resultate über die Einwirkung von Kali-Kalk auf reines Aethal sind keineswegs dem früher darüber Angenommenen so entgegengesetzt, als dies namentlich seine früheren Angaben aussprechen.

säure, Palmitinsäure, Cetinsäure, Myristinsäure und Cocinsäure. Als mit der Cetinsäure identisch betrachtet er jetzt die von Walter (1) aus dem Behenöl erhaltene, als Behensäure bezeichnete Säure $C_{30}H_{30}O_4$. Aethalsäure. Wallrath.

Nach Piria (2) erhält man die dem Aceton entsprechende Verbindung aus der Aethalreihe, das *Aethalon* $C_{62}H_{62}O_2$, leicht durch Destillation von Aethalsäure mit überschüssigem Kalkhydrat und mehrmaliges Umkrystallisiren des Products aus siedendem Weingeist; es bildet kleine perlmutterglänzende Blättchen.

P. Duffy (3) hat das Stearin untersucht, und für es wie für einige ähnliche Fette die Existenz isomerer Modificationen erkannt, die sich durch ihre Schmelzpunkte unterscheiden. Er bereitete Stearin durch wiederholtes Umkrystallisiren von Hammeltalg aus Aether; bei den ersten 5 bis 6 Krystallisationen wurde das 10- bis 15fache, bei den folgenden bis zu dem 100fachen des Volums der zu lösenden Substanz an Aether angewendet; die Flüssigkeit wurde von dem bei dem Erkalten der Lösung sich Ausscheidenden getrennt, wenn die Temperatur auf 16° gesunken war. Das Stearin zeigte 5 mal umkrystallisirt den Schmelzpunkt 61°,3, 17 mal umkrystallisirt den Schmelzpunkt 63°, 32 mal umkrystallisirt (wobei nur 8 Grm. Substanz erhalten wurden, während ursprünglich von 2 Kilogrm. Hammeltalg ausgegangen worden war) den Schmelzpunkt bei etwa 64°. Der Schmelzpunkt wurde bestimmt, indem ein an eine Platindraht-Schlinge angeschmolzenes Kügelchen der Substanz in Wasser erwärmt und die Bildung einer schmalen Schichte flüssigen Fetts um das Kügelchen beobachtet wurde (4). Stearin.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 569. — (2) Compt. rend. XXXIV, 140; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 281; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 249; J. pr. Chem. LV, 322; Pharm. Centr. 1852, 160. — (3) Chem. Soc. Qu. J. V, 197; J. pr. Chem. LVII, 335; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 291; Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXV, 284; Pharm. Centr. 1852, 817. — (4) Der Angabe von Heintz (Jahresber. f. 1849, 342) entgegen fand Duffy, dafs das Stearin, wenn es beim Erwärmen vollständig durchsichtig wird, sich auch ganz wie ein wirklich geschmolzener Körper verhält.

Stearin. Das zuletzt erhaltene Stearin zeigte also einen beträchtlich höheren Schmelzpunkt, als für den des Stearins aus Hammeltalg gewöhnlich angegeben wird (62 bis 62°,25).

Das mit dem möglichst hohen Schmelzpunkt erhaltene, wie das noch etwas unreinere, bei 63° schmelzende Stearin zeigte nun folgende Aenderungen des Schmelzpunkts bei unveränderter Zusammensetzung. War das geschmolzene Stearin 4° und mehr über seinen Schmelzpunkt (63° bei dem von Duffy vorzugsweise untersuchten Stearin) erhitzt worden, so erstarrte es bei dem Erkalten meistens erst 12,2 bis 12°,8 unter seinem Schmelzpunkt. Wurde das so erstarrte Stearin wiederum um 1° über den Erstarrungspunkt erwärmt, so erlitt es, bei dieser niedrigeren Temperatur, Schmelzung, wurde aber, wenn die Temperatur constant blieb oder selbst stieg, alsbald wieder fest. Das bei 12°,2 unter dem gewöhnlichen Schmelzpunkt (vorübergehend) schmelzende Stearin bezeichnet Duffy als die erste Modification; ist diese wieder erstarrt, so ist das Stearin in die zweite Modification (die mit dem gewöhnlichen Schmelzpunkt) übergegangen. Duffy hält es für wahrscheinlich, der wahre Schmelzpunkt der ersten Modification möge mit dem Erstarrungspunkt der zweiten zusammenfallen; er fand, daſs bei längerem Verweilen des Stearins auf dieser Erstarrungstemperatur es aus der ersten in die zweite Modification übergeht. — Wird das Stearin nur 1 bis 2° über den gewöhnlichen Schmelzpunkt (den der zweiten Modification) erwärmt, so erstarrt es schon 1 bis 2° unter demselben, und zwar nicht plötzlich, wie das bei 12° unter diesem Schmelzpunkt erstarrende Stearin, sondern langsam und zu einer undurchsichtigeren zerreiblichen Masse. Es ist dann in eine dritte Modification übergegangen, deren Schmelzpunkt etwa 3°,5 über dem der zweiten (dem gewöhnlichen Schmelzpunkt) liegt. Diese dritte Modification, mit dem höchsten Schmelzpunkt, ist die eigentlich krystallinische Modification, und in dieser dritten Modification befindet sich das aus der ätherischen

Lösung ausgeschiedene Stearin. — Nach dem Schmelzen dieser dritten Modification bleibt das Stearin flüssig bis zum Erstarrungspunkt der ersten Modification; diese wird durch Schmelzen und alsbald erfolgendes Erstarren zur zweiten; letztere wird durch Schmelzen und Erhitzen um 4° und mehr über den Schmelzpunkt beim Erstarren zur ersten, durch Schmelzen und Erhitzen um 1 bis 2° über den Schmelzpunkt zur dritten Modification. Zwischen den Schmelzpunkten der ersten und der zweiten Modification bilden sich die zweite und die dritte, die zweite vorzugsweise in der Nähe des niederen, die dritte vorzugsweise in der Nähe des höheren Schmelzpunkts, ohne dafs indefs eine bestimmte Temperatur die Bildung der einen oder der anderen Modification scharf abgrenzte. — Bei unreinerem Stearin, z. B. solchem, dessen gewöhnlicher Schmelzpunkt bei 61° liegt, ist die dritte Modification nur durch Krystallisation aus einem Lösungsmittel darstellbar. Bei sehr reinem Stearin, für dessen erste Modification der Schmelzpunkt bei 52°, für dessen dritte er bei 69°,7 gefunden wurde, ist die zweite Modification nur schwierig zu erhalten. Dafs ganz reines Stearin indefs wirklich nur zwei Modificationen (die erste und die dritte) habe und die mittlere vielleicht nur eine Mischung sei, glaubt Duffy nicht. Stearin.

Das spec. Gewicht fand Duffy nicht wesentlich von der Reinheit abhängig, soweit auf diese aus dem Schmelzpunkt geschlossen werden kann, aber gröfser bei der dritten Modification als bei der zweiten, und bei der zweiten gröfser als bei der ersten. Für Stearin, welches in der dritten Modification den Schmelzpunkt S zeigte, fand er für t^0, bezogen auf Wasser von derselben Temperatur als Einheit, das spec. Gew. der ersten, zweiten und dritten Modification, wie dies unter 1, 2 und 3 angegeben ist.

Stearin.

S	t	1	2	3	flüssig
65°	15	0,9872	—	—	—
66,5	15	0,9877	—	—	—
69,7	15	0,9867	1,0101	1,0178	—
	15	—	—	1,0179	—
	51,5	0,9600	—	1,0090	—
	65,5	—	—	0,9931	0,9245
	68,2	—	—	0,9746	—

Solche drei Modificationen von verschiedenem Schmelzpunkt zeigten sich auch bei anderen Fetten als dem Stearin aus Hammeltalg. Aus 2 Kilogrm. Ochsentalg erhielt Duffy durch 18maliges Umkrystallisiren aus Aether 1 Grm. bei 63° schmelzende Substanz, welche sich dem aus Hammeltalg dargestellten Stearin mit demselben Schmelzpunkt gleich verhielt. Bei beiden Arten Stearin zeigte bei noch so häufigem Umkrystallisiren aus Aether das in diesem gelöst Bleibende einen 2 bis 3° niedrigeren Schmelzpunkt als das Auskrystallisirte. — Ein Pflanzentalg von unbekanntem Ursprung gab, 1mal aus Alkohol und 5mal aus Aether umkrystallisirt, ein dem Stearin ähnliches Glycerinfett, an welchen sich gleichfalls verschiedene Modificationen, die mittlere (zweite) jedoch nur auf indirectere Art, nachweisen liefsen. Bei diesem Fett, wie bei dem Stearin aus Hammeltalg und aus Ochsentalg, bildete sich die erste Modification beim Erstarrungspunkt rasch in strahligen Warzen, die zweite mit blättrigem, die dritte mit vollkommen krystallinischem Ansehen. — Derartige Modificationen mit verschiedenem Schmelzpunkt liefsen sich auch nachweisen bei Palmitin (aus Palmöl durch 12- bis 13maliges Umkrystallisiren aus Aether dargestellt), Margarin aus Butter und s. g. Margarin aus Menschenfett (durch 1maliges Umkrystallisiren aus Alkohol und 2maliges aus Aether dargestellt); hingegen nicht bei Cocinin und den andern nach diesem in der folgenden Tabelle aufgezählten Substanzen, wo die von Duffy ermittelten Schmelzpunkte zusammengestellt sind.

Stearin.

	Erstarrungs-punkt	Schmelzpunkt d. Modification 1	2	3
Stearin aus Hammeltalg . . .	51°,7	52°,0	64°,2 ?	69°,7
Stearin aus Ochsentalg . . .	50°,5	51°,0	63°,0	67°,0
Festes Fett aus Pflanzentalg . .	45°,0	45°,6	62°,0	64°,5
Palmitin aus Palmöl	45°,5	46°,0	61°,7	62°,8
Margarin aus Butter	40°,0	40°,5	51°,0	52°,6
Margarin ? aus Menschenfett . .	43°,5	44°,2	54°,5	56°,0

	Erstar-rungsp.	Schmelz-punkt		Erstar-rungsp.	Schmelz-punkt
Cocinin . . .	29°,3	33°,5	Stearinsäureäther .	33°,0	33°,7
Elaïdin . . .	23°,7 ?	38°,0	Cerotinsäureäther .	60°,0	60°,3
	28°,0 ?		Cerotin . . .	81°,0	81°,0
Stearinsäure . .	65°,8	68°,0	Ceroten . .	57°,0	57°,8
Palmitinsäure . .	59°,0	61°,0	Chinesisches Wachs	80°,5	81°,0
Margarinsäure aus Butter	50°,5	52°,3	Paraffin . .	43°,5	43°,5

In einer zweiten Abhandlung (1) giebt Duffy seine Resultate über die Constitution des Stearins. In einem Stearin aus Hammeltalg, welches seinen zweiten Schmelzpunkt (den der zweiten Modification; vgl. S. 508) bei 62°,5 hatte, fand er 76,81 bis 77,40, im Mittel 77,12 pC. Kohlenstoff und 12,18 bis 12,42, im Mittel 12,30 pC. Wasserstoff. Bei Verseifung kleiner Mengen dieses Stearins mittelst weingeistiger Kalilösung erhielt er durch nachherigen Zusatz verdünnter Schwefelsäure 95,50 bis 95,76, im Mittel 95,6 pC. vom Gewicht des angewendeten Stearins an fetter Säure, und in Einem Versuch 8,9 pC. Glycerin; die freie Säure ergab im Mittel 75,79 pC. Kohlenstoff und 12,48 pC. Wasserstoff, und das Aequivalentgewicht der Säure (oder vielmehr des Gemisches von Säuren, da die so erhaltene Säure keineswegs eine reine Substanz war) bestimmte er nach der Zusammensetzung des Silberoxydsalzes und des Natronsalzes zu 273. Für das angewendete Stearin berechnete er hiernach das Aequivalentgewicht 285 (aus der Proportion 95,6 : 100 = 273 : x). Er zeigt nun, dafs die früher gewöhnliche Annahme, bei der Verseifung eines Fetts trete Lipyloxyd C_3H_2O aus und die angewendete Basis dafür in

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 303; J. pr. Chem. LVIII, 358.

Stearin. Verbindung mit fetter Säure, mit diesen quantitativen Bestimmungen unverträglich ist; bei dem Austreten von 3 Aeq. Kohlenstoff müfste die aus dem Stearin entstehende Säure $\frac{3 \times 6}{285}$ Kohlenstoff oder 6,31 pC. weniger enthalten, als das angewendete Stearin; der Versuch, nach welchem 100 Stearin 77,12 Kohlenstoff, die daraus entstehenden 95,6 Gewichtstheile fetter Säure 72,44 Kohlenstoff enthalten, ergab diese Differenz nur = 77,12 — 72,44 = 4,68 pC. Auch die Berechnung ähnlicher quantitativer Bestimmungen von Chevreul zeigte ihm, dafs das Austreten von 3 Aeq. Kohlenstoff aus einem Fett bei der Verseifung desselben nicht angenommen werden kann; hingegen stimmen die Versuche gut mit der Annahme überein, dafs bei der Verseifung 2 Aeq. Kohlenstoff austreten. Auch bei der Betrachtung, dafs nach der Lipyltheorie (wonach sich unverseiftes Fett und daraus im freien Zustande dargestellte fette Säure dadurch unterscheiden sollten, dafs in dem ersteren C_3H_2O enthalten ist, während an der Stelle dieser Gruppe in der letzteren HO enthalten sei) in unverseiftem Fett und der daraus abgeschiedenen fetten Säure gleichviel Sauerstoff enthalten sein müfste, ergab sich die Unrichtigkeit dieser Theorie gleichfalls; nach Chevreul's und nach Duffy's Bestimmungen ist in dieser Quantität Säure mehr Sauerstoff enthalten, als in dem Fett, und Duffy hält es für das Wahrscheinlichste, dafs dieser Mehrgehalt an Sauerstoff in der Säure auf der Aufnahme von Wasser bei der Verseifung beruhe. Durch diese Betrachtungen und ähnliche, was den Wasserstoffgehalt von Fett und der daraus abgeschiedenen fetten Säure betrifft, kommt Duffy zu den Resultaten, dafs 1 Aequivalentgewicht Fett bei der Umwandlung in 1 Aequivalentgewicht freie Säure 2 Aequivalentgewichte Kohlenstoff verliert, und dafs in einer bestimmten Menge Säure mehr Sauerstoff und weniger Wasserstoff enthalten ist, als in der Menge Fett, von welcher sich jene Säure ableitete.

Stearin aus Hammeltalg, welches durch 32maliges Umkrystallisiren aus Aether gereinigt war und seine drei Schmelzpunkte (vgl. S. 508) bei 52°, 64°,2 und 69°,7 hatte, ergab im leeren Raume getrocknet 76,02 bis 76,28 pC. Kohlenstoff und 11,95 bis 12,10 pC. Wasserstoff; bei 100° getrocknet 76,53 u. 76,56 pC. Kohlenstoff und 12,27 u. 12,11 pC. Wasserstoff (1). Stearin aus Ochsentalg (vgl. S. 510) ergab dieselbe Zusammensetzung: 76,87 u. 76,87 pC. Kohlenstoff und 12,24 u. 12,15 pC. Wasserstoff. Stearin.

Stearin aus Hammeltalg wurde mit Bleioxyd und so viel wasserfreiem Alkohol, als zu seiner Lösung hinreichend war, 4 Stunden lang, unter Ersetzung des sich verflüchtigenden Alkohols, zum Sieden erhitzt; es trat unter diesen Umständen, wo kein Wasser zugegen war, keine Zersetzung des Stearins (keine Seifenbildung) ein.

In der Absicht, Verbindungen darzustellen, die dem Glycerin entsprächen aber an der Stelle des Wassers, welches bei der Bildung von Glycerin eintritt, eine Aetherart enthielten, — stellte Duffy folgende Versuche an. Bei dem Kochen einer Lösung von Natrium in wasserfreiem Alkohol mit Stearin (dessen Menge der des Natriums beinahe äquivalent war) bildete sich eine Flüssigkeit, die beim Abkühlen zu einer Gallerte gestand; nach dem Abdestilliren des Alkohols blieb ein Rückstand, bei dessen Lösung in Wasser sich eine ölige Schichte abschied; in der wässerigen Lösung war das Natronsalz einer fetten Säure und Glycerin enthalten; die ölige, beim Erkalten erstarrende und bei 29° wieder schmelzende Substanz zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol (in Aether löste sie sich gleichfalls leicht, krystallisirte aber nicht aus dieser Lösung) den Schmelzpunkt 33°,7, und erwies sich als identisch mit dem von Redtenbacher (2) untersuchten Stearinsäureäther, welchen Duffy auch auf dem von Redtenbacher eingeschla-

(1) Die aus diesem Stearin durch Verseifung dargestellte Säure schmolz bei 66°,5. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 51.

Stearin. genen Wege (durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung von Stearinsäure) darstellte. Gasförmige Producte bilden sich bei der Einwirkung einer Lösung von Natrium in Alkohol auf Stearin nicht; wird Stearinsäure an der Stelle von Stearin angewendet, so wird kein Stearinsäureäther gebildet. In gleicher Weise, durch Einwirkung einer Lösung von Natrium in Amylalkohol auf Stearin, wurde stearins. Amyloxyd gebildet, welches gereinigt bei 25°,5 schmolz. — Bei Anwendung von Palmitin an der Stelle von Stearin wurden entsprechende Resultate erhalten. Natrium wurde in Amylalkohol gelöst und mit einer nahezu äquivalenten Menge Palmitin gekocht, dann eine Lösung von Chlorcalcium in Amylalkohol zugesetzt, wobei ein Niederschlag entstand, und der Amylalkohol durch Erhitzen verjagt, und aus dem Rückstand das palmitins. Amyloxyd mittelst Aether ausgezogen; dieses, $C_{10}H_{11}O$, $C_{32}H_{31}O_3$, schmilzt bei 13°,5, und giebt mit Alkohol eine Lösung, die in einer Kältemischung gallertartig wird, ohne etwas Krystallinisches abzuscheiden. — Wurde bei diesen Zersetzungen das Stearin oder Palmitin in kleinerer Menge, als in einer der des Natriums äquivalenten, angewendet, so nahm die Quantität des sich bildenden Aethers ab, und als über 2 Aeq. Natrium auf 1 Aeq. Fett angewendet wurden, bildete sich kein Aether mehr. — Mit einer Lösung von Kalium in Weingeist wurden entsprechende Resultate erhalten. Eine Lösung von trockenem Ammoniakgas in wasserfreiem Alkohol schien selbst bei längerem Kochen mit Stearin dieses nicht zu verändern.

Endlich untersuchte Duffy noch die Einwirkung von Phosphorchlorid PCl_5 auf Glycerin. Bei allmäligem Zusatz des letzteren zu dem ersteren entwickelt sich viel Wärme, Chlorwasserstoff entwickelt sich reichlich, das Gemenge wird zähe und beim Erkalten hart. Beim Behandeln mit Wasser, oder besser mit kohlens. Natron, scheidet sich eine Substanz ab, die schwerer ist als Wasser und gefällter Kieselerde gleicht. Wird das Glycerin in verdünnterer Lö-

sung, oder zuviel davon auf einmal, zu dem Phosphorchlorid gesetzt, so entstehen vorzugsweise Phosphorsäure und Salzsäure, die das eben erwähnte andere Product unter Zersetzung auflösen. Das letztere Product enthält nach dem vollständigen Auswaschen mit Wasser Chlor, aber keinen Phosphor. Es löst sich leicht in erwärmter Salpetersäure, leicht in kalter Kalilösung, langsam in siedendem wässerigem Ammoniak oder in siedender Essigsäure. Aus keiner dieser Lösungen wird es beim Neutralisiren derselben wieder gefällt. In Alkohol und in Aether ist es unlöslich. In kaltem Wasser bleibt es unverändert, in siedendem wird es langsam gelöst und die Lösung hinterläfst beim Verdampfen einen harten durchsichtigen, Wasserdampf in Menge absorbirenden Körper. Stearin.

Hammelfett. Heintz (1) hat den Hammeltalg untersucht. Die aus demselben mit Kali bereitete Seife wurde mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, das feste Gemenge ausgeschiedener Säuren in wenig heifsem Alkohol gelöst und nach dem Erkalten der Lösung das Flüssigbleibende ausgeprefst, und diese Operation mit dem Prefsrückstand noch dreimal wiederholt. Die in alkoholischer Lösung bleibende flüssige Säure war, wie es Heintz bei dem Menschenfett gefunden hatte (2), nicht allein Oelsäure; das nach Gottlieb's Methode (3) daraus dargestellte Barytsalz enthielt aufser reinem öls. Baryt BaO, $C_{36}H_{33}O_3$ auch ein in Aether löslicheres Salz, für welches eine mit wenig und schwerlich reiner Substanz angestellte Analyse die Zusammensetzung BaO, $C_{26}H_{23}O_4$ ergab.

Die festen Säuren des Hammelfetts suchte Heintz durch fractionirte Fällung (4) der alkoholischen Lösung zu trennen; statt des früher hierzu gebrauchten essigs.

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 553; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 540; Pharm. Centr. 1852, 777; J. pr. Chem. LVII, 300; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 297; Chem. Gaz. 1853, 41. — (2) Jahresber. f. 1851, 449. — (3) Ann. Ch. Pharm. LVII, 33. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 446. 639.

Hammelfett. Bleioxyds wendete er jetzt essigs. Magnesia und dann essigs. Baryt als Fällungsmittel an. Es schienen sich zuerst ähnliche Resultate zu ergeben, wie bei seiner Untersuchung des Menschenfetts, aus welchem er von festen Säuren Stearophansäure, Anthropinsäure, Margarinsäure und Palmitinsäure erhalten hatte. Die zuerst ausgefällten Säureportionen enthielten vorzugsweise die Säure, welche gereinigt (durch partielle Fällung mit essigs. Baryt und Umkrystallisiren aus Alkohol) sich mit der aus Menschenfett erhaltenen, bei 69° schmelzenden Stearophansäure (1) identisch erwies. Heintz betrachtet diese Säure jetzt als die reine Stearinsäure; den Schmelzpunkt derselben fand er nun bei 69,1 bis 69°,2, ihre Zusammensetzung $= C_{36}H_{36}O_4$, und er macht darauf aufmerksam, dafs auch Redtenbacher's (2) Analysen der Stearinsäure, nach dem neueren Atomgewicht des Kohlenstoffs umgerechnet, mit dieser Formel übereinstimmen. Das Natronsalz dieser Säure stellte er dar durch Lösen der Säure in heifsem Alkohol, Zusatz eines Ueberschusses von kohlens. Natron in wässeriger Lösung, Abdampfen bei 100°, Ausziehen des Rückstands mit siedendem wasserfreiem Alkohol, Versetzen der heifs filtrirten, durch Wärme flüssig gehaltenen alkoholischen Lösung mit etwas Wasser (um Spuren verunreinigender Salze gelöst zu halten), Auspressen des beim Erkalten sich gallertartig ausscheidenden Natronsalzes und Trocknen desselben bei 120 bis 130°. Ferner erhielt er durch Zersetzung der heifsen alkoholischen Lösung des Natronsalzes mit wässerigem schwefels. Kupferoxyd, salpeters. Silberoxyd und salpeters. Bleioxyd das Kupfersalz als hellblaues amorphes, bei höherer Temperatur zu grüner Flüssigkeit schmelzendes und dabei sich leicht zersetzendes Pulver, das Silbersalz als voluminösen amorphen, selbst am Tageslicht weifs bleibenden Niederschlag, das Bleisalz als einen amor-

(1) Jahresber. f. 1851, 448. — (2) Ann. Ch. Pharm. XXXV, 46; Berzelius' Jahresber. XXI, 286.

phen weifsen Niederschlag, welcher bei etwa 125° zu farbloser Flüssigkeit schmilzt, die zu einer weifsen unkrystallinischen Masse erstarrt. Alle diese Salze, wie auch das Magnesiasalz (mikroscopische Krystallblättchen) und das Barytsalz (weifses, unter dem Mikroscop krystallinische Structur zeigendes Pulver) ergaben die Zusammensetzung RO, $C_{36}H_{35}O_3$. Den Aether dieser Säure bereitete Heintz durch Einleiten von salzs. Gas in eine alkoholische Lösung der Säure, Lösen der beim Erkalten sich abscheidenden und dann erstarrenden Masse in siedendem Alkohol, Versetzen der Lösung mit siedender verdünnter Lösung von kohlens. Natron, Lösen der sich abscheidenden öligen Flüssigkeit in siedendem Alkohol, Fällen mittelst wenig Wasser, und Wiederholen der letzteren Operationen; der so dargestellte Aether C_4H_5O, $C_{36}H_{35}O_3$ schmolz bei 33°,7 und erstarrte zu einer krystallinisch erscheinenden Masse. Hammelfett.

Bei den Versuchen, aus den beim fractionirten Fällen später sich ausscheidenden Säureportionen die Anthropinsäure (1) durch partielles Fällen mit essigs. Baryt und Umkrystallisiren aus Alkohol rein darzustellen, erhielt Heintz Stearinsäure und Margarinsäure, und derjenige Theil fetter Säure, der nach seinen Eigenschaften der Anthropinsäure entsprach, gab beim Umkrystallisiren Stearinsäure und Margarinsäure. Dies führte Heintz auf die Vermuthung, die Anthropinsäure, obgleich dieselbe krystallinisch erstarrt, möge doch eine Mischung aus Stearinsäure und Margarinsäure sein, und dem Einwurf gegen diese Vermuthung, der aus dem niedrigen Schmelzpunkt der Anthropinsäure (56°,25) entnommen werden kann, sucht er durch die Erinnerung an Gottlieb's Beobachtung (2) zu begegnen, wonach eine Mischung aus Margarinsäure und Stearinsäure bei einer niedrigern Temperatur schmelzen kann, als die Margarinsäure selbst. Eine bei 56°,25 schmelzende, grofsblättrig erstarrende Masse erhielt Heintz in

(1) Jahresber. f. 1851, 448. — (2) Ann. Ch. Pharm. LVII, 36.

Hammelfett. der That aus 3 Th. Stearinsäure und 5 bis 6 Th. Margarinsäure, aber eine eben solche Masse auch durch Zusammenschmelzen von 6 Th. reiner Palmitinsäure mit 4 Th. Stearinsäure. Heintz vermuthete hiernach, auch die Margarinsäure möge nur eine Mischung von Palmitinsäure und wenig Stearinsäure sein, und aus 1 Th. Stearinsäure und 9 bis 10 Th. Palmitinsäure erhielt er in der That eine bei 60° schmelzende, in durcheinander gewirrten Nadeln erstarrende Masse von den Eigenschaften der Margarinsäure. Er betrachtet hiernach auch die s. g. reine Margarinsäure $C_{34}H_{34}O_4$ als eine bloſse Mischung von Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ und Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, und die Eigenschaft dieser Mischung, wie auch der als Anthropinsäure bezeichneten, nach dem Schmelzen krystallinisch zu erstarren, beruht seiner Ansicht nach darauf, daſs anfänglich die schwerer schmelzbaren reineren Bestandtheile aus einer länger flüssig bleibenden Mischung (die aus etwa 1 Th. Stearinsäure und 2 Th. Palmitinsäure bestehe und bei 54°,5 schmelze) heraus krystallisiren; beim Erstarren der s. g. Anthropinsäure krystallisire zuerst die Stearinsäure in Blättern, beim Erstarren der s. g. Margarinsäure zuerst die Palmitinsäure in Nadeln, und diese zuerst sich ausscheidenden Krystalle werden bei weiterem Erkalten durch die später erstarrende schmelzbarere Mischung eingeschlossen. Die als Margarinsäure bezeichnete Mischung lasse sich durch Umkrystallisiren, die als Anthropinsäure bezeichnete durch partielle Fällung mit essigs. Baryt nicht in die Bestandtheile zerlegen; besser gelinge dies für die Margarinsäure durch fractionirte Fällung, für die Anthropinsäure durch Umkrystallisiren aus Alkohol.

Die Anwesenheit der Palmitinsäure unter den Verseifungsproducten des Hammeltalgs suchte Heintz noch direct darzuthun. Aus den Säureportionen, welche bei der fractionirten Fällung des aus der Seife ausgeschiedenen und in Alkohol gelösten Säuregemenges zuletzt niedergeschlagen wurden, erhielt er eine bei 62° schmelzende, in perlmutter-

glänzenden schuppigen Massen erstarrende Säure $C_{32}H_{32}O_4$. — Den festen Theil des Hammeltalgs betrachtet Heintz hiernach als aus zwei Fetten bestehend, die bei der Verseifung neben Glycerin Stearinsäure und Palmitinsäure geben.

Menschenfett. Den Resultaten gemäfs, welche Heintz bei dieser neueren Untersuchung erlangt zu haben glaubt, ändert er nun auch die Deutung seiner früher bei der Untersuchung des Menschenfetts (1) erhaltenen Ergebnisse, indem er die Stearophansäure des Menschenfetts als identisch mit der Stearinsäure, die Anthropinsäure und Margarinsäure als Mischungen von Stearinsäure und Palmitinsäure betrachtet. Er ist jetzt der Ansicht, der feste Theil des Menschenfetts bestehe, wie der des Hammelfetts, aus Stearin und Palmitin; im Menschenfett sei das Palmitin, im Hammelfett das Stearin vorherrschend.

Elephantenfett. E. Filhol und N. Joly (2) haben das Fett eines Elephanten untersucht. Sie fanden es weifs oder schwach gelblich, weich, im frischen Zustande fast geruchlos, bei 28° schmelzend; nach Abscheidung des flüssigen Theils war der Schmelzpunkt 47°,8, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol 50°. Sie erhielten daraus 21,3 pC. festes Margarin und 78,7 pC. flüssiges Oleïn. Die aus dem verseiften Fett erhaltene feste Säure fanden sie identisch mit der Margarinsäure. Das flüssige Fett ist wenig in Weingeist, leicht in Aether löslich; es wird durch Untersalpetersäure nicht zu Elaïdinsäure; an der Luft trocknet es nicht.

Fett der Leber von Squalus maximus. Ronalds (3) hat das Oel untersucht, welches in der Leber des *Squalus maximus* (Pferdehais, Sonnenfisches) reichlich (zu etwa 80° pC.) enthalten ist. Es ist schwach gelblich, hat frisch einen unangenehmen Fischgeruch, 0,870 bis 0,876 spec. Gew., wird bei mehreren Graden unter 0° nicht

(1) Jahresber. f. 1851, 447. — (2) Compt. rend. XXXV, 398; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 745. — (3) Chem. Gaz. 1852, 420; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 478; Pharm. Centr. 1853, 127.

Fett der Leber von Squalus maximus.

fest, brennt mit leuchtender Flamme; es kommt etwas unter dem Siedepunkt des Quecksilbers zum Kochen, und unter Entwickelung eines heftigen Geruchs nach Acroleïn destillirt ein klares gelbes Oel über; Bildung von Fettsäure konnte hierbei nicht nachgewiesen werden. Das rohe Oel ergab 82,77 pC. Kohlenstoff und 12,96 Wasserstoff; es enthält auch beträchtlich viel Jod. Die Reindarstellung der Oelsäure aus diesem Oel gelang nicht.

Bogbutter.

J. A. Brazier (1) hat die s. g. Bogbutter untersucht, ein Fett, welches in einigen sumpfigen Districten Irlands, gewöhnlich in kleinen Tönnchen bewahrt, gefunden wird und über dessen Ursprung nichts Genaueres bekannt ist. Luck (2) hatte aus solchem Fett eine Säure erhalten, für welche er die Formel $C_{33}H_{33}O_4$ aufstellte. Brazier fand den Schmelzpunkt des Fetts bei 45°, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Aether bei 52 bis 52°,7. Durch Verseifen dieses Fetts, Abscheiden der fetten Säure, Auspressen und Umkrystallisiren derselben erhielt er eine bei 53° schmelzende, aus der alkoholischen Lösung in körnigen, aus der ätherischen Lösung in weifsen seideglänzenden Krystallen sich abscheidende Säure $C_{32}H_{32}O_4$, für welche er die Bezeichnung *Butyrolimnosäure (butyro-limnodic acid)* vorschlägt.

Fett der Kokkelskörner.

Aus dem Fett der Kokkelskörner (von *Cocculus indicus*) hatte Francis (3) eine Säure erhalten und als Stearophansäure benannt, deren Zusammensetzung er durch die Formel $C_{35}H_{35}O_4$ ausdrückte. Nach dem neueren Atomgewicht für Kohlenstoff berechnet führen Francis' Analysen zu der Formel $C_{36}H_{36}O_4$. Crowder (4) hat diese Säure neuerdings untersucht, für sie die Formel $C_{36}H_{36}O_4$ bestätigt, und sie mit der von Hardwick (5) untersuchten Bassiasäure identisch gefunden; er nimmt die letztere Be-

(1) Chem. Gaz. 1852, 375. — (2) Ann. Ch. Pharm. LIV, 125. — (3) Ann. Ch. Pharm. XLII, 254; Berzelius' Jahresber. XXIII, 398. — (4) Phil. Mag. [4] IV, 21; J. pr. Chem. LVII, 292; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 2. — (5) Jahresber. f. 1849, 342 f.

nennung an (1). — Crowder sonderte aus den Kokkelskörnern die Kerne ab, und prefste diese zerstofsen und auf 100° erwärmt aus; er erhielt so 15,5 pC. von dem Gewicht der angewendeten Kokkelskörner an Fett, welches in Aether leicht, in wasserfreiem Weingeist wenig löslich, in rectificirtem Weingeist unlöslich war, bei 22°,2 zu schmelzen begann und bei 25°,5 vollständig geschmolzen war. Aus dem verseiften Fett wurde nach wiederholtem Waschen mit kleinen Mengen Wasser die Säure abgeschieden, und durch Auspressen und Umkrystallisiren aus Alkohol, bis der Schmelzpunkt bei 70°,5 constant blieb, gereinigt. Die so dargestellte Säure zeigt sich stark krystallinisch, ist theilweise unzersetzt flüchtig; sie röthet deutlich Lackmus; sie löst sich leicht in heifsem Weingeist und in Aether, und scheidet sich beim Erkalten der ersteren Lösung fast vollständig ab. Der Aether, C_4H_5O, $C_{36}H_{35}O_3$, wurde durch Einleiten von salzs. Gas in die erwärmte weingeistige Lösung der Säure dargestellt, wo er sich nach einiger Zeit als eine ölige, krystallinisch erstarrende Masse ausscheidet; durch Waschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Weingeist (beim Erkalten der Lösung scheidet er sich in Nadeln aus) gereinigt schmilzt er bei 33°,3; er ist geruchlos. Crowder hat noch mehrere Salze dieser Säure dargestellt; die Zusammensetzung des Natron-, des Baryt- und des (sich am Licht schwärzenden) Silberoxydsalzes entsprach der Formel RO, $C_{36}H_{35}O_3$. — Aufser dieser Säure und einer beträchtlichen Menge einer öligen Säure ist in dem aus dem Fett der Kokkelskörner erhaltenen Säuregemisch noch eine feste fette Säure von niedrigerem Schmelzpunkt als die eben beschriebene enthalten. Fett der Kokkelskörner.

H. Eichhorn (2) hat das Fett der Kartoffeln untersucht. Weifse Kartoffeln enthielten (lufttrocken) im Gan- Fett der Kartoffeln.

(1) Francis (Phil. Mag. [4] IV, 21) hält die Benennung Stearophansäure für angemessener. Heintz (Pogg. Ann. LXXXVII, 583) betrachtet diese Säure als identisch mit der Stearinsäure (vgl. S. 516). — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 227; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 938; Chem. Gaz. 1852, 461.

Fett der Kartoffeln. zen 0,065 bis 0,082 pC. durch Aether ausziehbares grünliches schmieriges, aromatisch riechendes Fett; die Schalen von rothen Kartoffeln (etwa 10 pC. der ganzen Kartoffeln wiegend) enthielten 0,384 pC. grünlich-braunes widrig schmeckendes Fett von Butterconsistenz. — Specieller untersuchte Eichhorn das in geschälten rothen Kartoffeln enthaltene Fett, welches heller gefärbt ist und härtere Consistenz besitzt, als das in den Schalen enthaltene. Der nach dem Absetzen des Stärkmehls klar gewordene Saft solcher Kartoffeln trübt sich, auch in einer Wasserstoffgasatmosphäre, bald wieder von sich ausscheidendem Fett. Zur Darstellung des Kartoffelfetts erhitzte Eichhorn den Saft zerriebener geschälter rother Kartoffeln bis zum Aufkochen, und zog das sich ausscheidende fetthaltige Albumin noch feucht mit kochendem Aether aus. Aus der durch Abdestilliren des Aethers concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten weifse feine sternförmig gruppirte Nadeln einer wachsartigen, in Aether und in Alkohol wenig löslichen, bei 270° noch nicht schmelzenden Substanz aus, die durch Kalilauge nicht angegriffen wurde und deren Zusammensetzung Eichhorn durch die Formel $C_{36}H_{30}O_7$ ausdrückt. Die von dieser Substanz getrennte ätherische Flüssigkeit hinterliefs beim Verdampfen ein gelbes, aromatisch riechendes Fett von Butterconsistenz, welches bei 42°,5 schmolz, sich in Alkohol und in Aether leicht zu sauer reagirenden Flüssigkeiten löste, durch wässeriges Kali in der Kälte und durch wässeriges kohlens. Natron in der Wärme leicht aufgenommen wurde. Es enthält nach Eichhorn kein Glycerin, läfst auch bei dem Erhitzen einen Acroleïngeruch nicht wahrnehmen. Aus weingeistiger Lösung scheidet es sich meist in warzenförmigen Massen, seltener in mikroscopischen Krystallblättchen ab. Die Analysen dieses Fetts führten nicht zu bestimmten Resultaten; es scheint sich an der Luft zu verändern und ist ein Gemenge. — Als solches Fett mit Kali verbunden und mittelst Salzsäure wieder abgeschieden, dann unter 42°,5 in Alkohol

gelöst, die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser vermischt und wieder etwas Alkohol bis zur Klärung zugesetzt wurde, bildete sich darin beim Erkalten ein Gewebe mikroscopischer Krystallblättchen. Diese Masse schmolz nach dem Umkrystallisiren bei 52°; sie liefs sich durch fractionirte Fällung mit einfach-essigs. Bleioxyd in eine bei 50° schmelzende Säure (deren Bleisalz beim Erkalten der alkoholischen Lösung zuerst auskrystallisirt) und in eine bei 58° schmelzende zerlegen. Der bei 50° schmelzenden Säure giebt Eichhorn, nach der Analyse des Silbersalzes AgO, $C_{30}H_{29}O_3$, die Formel $C_{30}H_{30}O_4$ und bezeichnet sie als *Solanostearinsäure*. Die von dem bei 52° schmelzenden Säuregemenge getrennte alkoholische Flüssigkeit enthielt noch eine bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Säure, deren alkoholische Lösung durch eine ebensolche von einfach-essigs. Bleioxyd nicht gefällt wird; Eichhorn nennt dieselbe *Solanoleïnsäure*. — Versuche zur Entscheidung der Frage, ob das Kartoffelfett bei der Bildung von Weingeist aus Kartoffeln zur Entstehung von Fuselöl beitrage, führten zu keinem Resultat. Fett der Kartoffeln.

J. Lefort (1) hat die Einwirkung des Chlors und des Broms auf fette Pflanzenöle bearbeitet, und die ursprünglichen Oele und die entstehenden Producte untersucht. Leitet man feuchtes Chlorgas in irgend ein vegetabilisches Oel, so geht die Einwirkung unter Wärmeentwickelung, aber ohne Explosion vor sich; Chlorwasserstoff entwickelt sich, und der dem Oel entzogene Wasserstoff wird durch eine äquivalente Gewichtsmenge Chlor ersetzt. Zur Beförderung der Einwirkung stellte Lefort das Oel mit dem 8- bis 10fachen Gewicht Wasser in ein auf 50 bis 80° erwärmtes Wasserbad; in dem Mafse, als das Chlor einwirkt, wird das Oel dichter und consistenter, und damit sich die Einwirkung vollende, ist die angegebene Erwärmung noth- Einwirkung von Chlor und Brom auf vegetabilische Oele.

(1) Compt. rend. XXXV, 734; Instit. 1852, 370; J. pr. Chem. LVIII, 189; ausführlich J. pharm. [3] XXIII, 278. 342.

Einwirkung von Chlor und Brom auf vegetabilische Oele.

wendig. Das so erhaltene chlorhaltige Oel ist gewöhnlich weiſs oder schwach gelblich, undurchsichtig und emulsionartig. Es wird durch wiederholtes Waschen mit warmem Wasser, Lösen in Aether und Wiederausscheiden durch Eingieſsen der ätherischen Lösung in heiſses Wasser von Chlorwasserstoff gereinigt. Das auf diese Art neutral erhaltene Product wird bei 120° in einem Strom von Wasserstoffgas getrocknet; es ist alsdann durchsichtig. — Die Einwirkung des Broms geht mit gröſserer Heftigkeit vor sich, und um Explosionen zu vermeiden muſs man zuerst das Oel mit kaltem Wasser umgeben, und es erst, wenn es schwerer als Wasser geworden ist und eine dickere Consistenz angenommen hat, in heiſses Wasser stellen. Die weitere Reinigung der bromhaltigen Producte geschieht wie die der chlorhaltigen. — In den von freiem Chlor- und Bromwasserstoff befreiten Producten ist der Gehalt an Chlor oder Brom durch die gewöhnlichen Reagentien nicht nachweisbar. Im Allgemeinen sind diese Producte gelblich, von anderem Geruch und Geschmack als die ursprünglichen Oele, specifisch schwerer als Wasser (Lefort hat das spec. Gew. aller einzelnen Producte untersucht), und viel weniger flüssig als Wasser; an der Luft verdicken sie sich schnell, bei 150° färben sie sich schwach bräunlich, bei 200 bis 210° beginnen sie zu sieden. In luftdicht verschlossenen Gefäſsen aufbewahrt zeigen sie eine Zeit lang keine Veränderung, riechen aber doch zuletzt schwach ranzig und reagiren dann sauer. Folgende Zusammenstellung zeigt die von Lefort für die ursprünglichen Oele und die daraus sich ableitenden Producte gefundene Zusammensetzung :

Oel von süſsen Mandeln Oel von bitteren Mandeln Rapsöl . . . . Sesamöl . . .	$C_{20}H_{18}O_4$	$C_{20}H_{17}ClO_4$ $C_{20}H_{17}BrO_4$
Olivenöl . . . Mohnöl . . . . Haselnuſsöl . . .	$C_{36}H_{32}O_4$	$C_{36}H_{30}Cl_2O_4$ $C_{36}H_{30}Br_2O_4$
Leinöl . . . . Bucheckernöl . . .	$C_{30}H_{28}O_4$	$C_{30}H_{26}Cl_2O_4$ $C_{30}H_{26}Br_2O_4$

Hanfsamenöl . . . . Nufsöl	$C_{32}H_{32}O_4$	$\begin{cases} C_{32}H_{30}Cl_2O_4 \\ C_{32}H_{30}Br_2O_4 \end{cases}$
Ricinusöl	$C_{56}H_{52}O_8$	$\begin{cases} C_{56}H_{48}Cl_4O_8 \\ C_{56}H_{48}Br_4O_8. \end{cases}$

Das chinesische Wachs ist nach Brodie's Untersuchung (1) $C_{108}H_{108}O_4$, und giebt beim Verseifen Cerotin $C_{54}H_{56}O_2$ und Cerotinsäure $C_{54}H_{54}O_4$. Nach Maskelyne's (2) Versuchen entwickelt sich beim vorsichtigen Erhitzen des chinesischen Wachses mit Kali-Kalk (zweckmäfsig in einer weiten Verbrennungsröhre) Wasserstoff, und der Rückstand enthält cerotins. Salz, aus welchem die Cerotinsäure durch Kochen mit Salzsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol und dann aus Aether rein dargestellt werden kann. Für die so erhaltene Säure fand Maskelyne den Schmelzpunkt bei 81 bis 82°; er bestätigte für die freie Säure die Zusammensetzung $C_{54}H_{54}O_4$, für das Silbersalz $AgO, C_{54}H_{53}O_3$. Das chinesische Wachs verhält sich somit dem Wallrath vollkommen analog. Chinesisches Wachs.

E. Riley (3) empfiehlt zur Darstellung von Hippursäure, Kuhharn geradezu mit Salzsäure zu versetzen (1 Pinte mit etwa ½ Unze), die bei kräftigem Umrühren alsbald als weifser Niederschlag, bei ruhigem Stehen in büschelförmig vereinigten Nadeln sich ausscheidende Hippursäure nach dem Auspressen in Wasser unter Zusatz von Kalk bei 100° zu lösen, die Lösung etwa ½ Stunde lang bei dieser Temperatur zu lassen, dann zu filtriren und nach dem Ansäuern mit Salzsäure langsam erkalten zu lassen, und die hierbei in grofsen Krystallen sich ausscheidende, noch etwas gefärbte Säure durch Umkrystallisiren mit Anwendung von Thierkohle oder auch durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure weiter zu reinigen. Dafs der Harn mit Gras gefütterter Kühe am reichlichsten Hippursäure enthält, leitet ihn zu der Vermuthung, die Hippur- Hippursäure.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 706. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 24; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 221. — (3) Chem. Soc. Qu. J. V, 97; im Ausz. J. pharm. [3] XXII, 354.

Hippursäure.

säure möge in dem Organismus vielleicht aus in dem Grase enthaltenem Cumarin entstehen. — Riley theilt noch eine Bestimmung der Krystallform (1) der Hippursäure von W. H. Miller mit, wonach die Krystalle rhombisch sind, mit den Flächen $\infty P \,.\, \infty \breve{P} \infty \,.\, \infty \bar{P} \infty \,.\, \bar{P} \infty \,.\, \breve{P} \infty$ ($\infty P : \infty P = 100^{0}2'$, $\breve{P} \infty : \breve{P} \infty = 98^{0}28'$ im brachydiagonalen, $\bar{P} \infty : \bar{P} \infty = 88^{0}25'$ im makrodiagonalen Hauptschnitt).

Amide und Imide.
Verbindungen verschiedener Amide.

Dessaignes (2) hat Untersuchungen über die Verbindungen einiger Amide mit Metalloxyden und namentlich mit Quecksilberoxyd mitgetheilt. Selbst die ganz neutral reagirenden Amide verbinden sich leicht mit dem auf nassem Wege dargestellten Quecksilberoxyd, manchmal ohne, manchmal mit Ausscheidung von 1 Aeq. Wasser. — Bei allmäligem Zusatz von Quecksilberoxyd zu einer fast bis zum Sieden erhitzten Lösung von *Harnstoff* wird dasselbe zuerst gelöst; bei weiterem Zusatz löst es sich nicht mehr, wird aber blasser. Wird nun noch Harnstoff zugesetzt und längere Zeit erhitzt, so erhält man eine pulverförmige gelblichweifse Verbindung, und aus der davon getrennten Flüssigkeit scheidet sich nach einiger Zeit eine harte weifse Incrustation, welche beide Substanzen, ausgewaschen und bei 100^{0} getrocknet, die Zusammensetzung $C_2H_4N_2O_2$, 2 HgO haben (3). — Wird *Oxamid* mit Wasser gekocht und Quecksilberoxyd zugesetzt, bis sich dieses nicht mehr entfärbt,

(1) Frühere Bestimmungen vgl. Jahresber. f. 1850, 410. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 143; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 231; J. pr. Chem. LV, 432; kurze Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXIII, 712; Instit. 1851, 417; Pharm. Centr. 1852, 141. — (3) Liebig (Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 232) bemerkt, an seine frühere Mittheilung über Verbindung von Quecksilberoxyd und Harnstoff (Jahresber. f. 1851, 644) erinnernd, dafs es drei Verbindungen von Quecksilberoxyd und Harnstoff, aus 2, 3 und 4 Aeq. des ersteren auf 1 Aeq. des letzteren, giebt. Liebig's später ausführlich veröffentlichte Untersuchungen über Harnstoffverbindungen sind im nächsten Jahresbericht zu besprechen.

und dann wieder Oxamid bis das Product vollkommen weifs ist, so erhält man ein weifses schweres Pulver, durch wiederholtes Auskochen mit vielem Wasser von überschüssigem Oxamid befreit und bei 100° getrocknet $C_4H_4N_2O_4$, HgO. — Mit *Fumaramid* wird in derselben Weise ein weifses Pulver $C_8H_6N_2O_4$, 2 HgO (bei 100° getrocknet) erhalten. — Die aus *Butyramid* und Quecksilberoxyd entstehende Verbindung ist in kaltem Wasser löslich; die abgedampfte Lösung giebt dünne perlmutterglänzende Krystalle, im leeren Raume getrocknet C_8H_8NO, HgO. — Die bei Einwirkung von *Succinimid* auf Quecksilberoxyd entstehende Verbindung krystallisirt beim Erkalten der concentrirten und heifs filtrirten Lösung in feinen seideartigen Prismen, im leeren Raume getrocknet $C_8H_4NO_3$, HgO. — Eine wässerige Lösung von *Benzamid* löst Quecksilberoxyd, und die Flüssigkeit wird bald zu einem Brei von leichten Krystallen; die von überschüssigem Quecksilberoxyd durch Lösen in Weingeist und Umkrystallisiren gereinigte Verbindung $C_{14}H_6NO$, HgO (bei 100° getrocknet) bildet blätterige weifse Krystalle. Das Benzamid löst Kupferoxyd und Silberoxyd nur in geringer Menge. Es löst sich reichlich in erwärmter concentrirter Salzsäure, und beim Erkalten der Lösung scheidet sich in langen zusammengewachsenen Prismen eine Verbindung $C_{14}H_7NO_2$, HCl aus, die nach dem Herausnehmen aus der Flüssigkeit sogleich saure Dämpfe ausstöfst und an der Luft innerhalb einiger Tage den ganzen Gehalt an Säure verliert und undurchsichtig wird. — Eine schwach erwärmte Lösung von *Glycocoll* löst Quecksilberoxyd, und beim Erkalten scheiden sich kleine zusammengewachsene, beim Trocknen undurchsichtig werdende Krystalle aus, $C_4H_5NO_4$, HgO (im leeren Raume getrocknet). Wird die wässerige Lösung dieser Verbindung zum Sieden erhitzt, so entwickelt sich Kohlensäure und das Quecksilber wird reducirt, wobei sich unter anderen Producten auch ameisens. Ammoniak bildet. Der Umstand, dafs bei gelindem Erwärmen von Menschenharn mit Quecksilber-

Verbindungen verschiedener Amide.

Verbindungen verschiedener Amide. oxyd sich etwas des letzteren löst, und beim Sieden des Filtrats etwas Quecksilber reducirt wird, liefs Dessaignes zuerst vermuthen, in dem Harn sei Glycocoll enthalten, aber er fand nachher, dafs auch bei dem Erhitzen der wässerigen Lösung von Kreatinin und Kreatin mit Quecksilberoxyd dieses reducirt wird; über das hauptsächlichste Product dieser Einwirkung, eine Base, will er später Genaueres mittheilen. Eine Lösung von Zinkoxyd in heifser Glycocoll-Lösung giebt beim Erkalten blätterige seideglänzende Krystalle, lufttrocken $C_4H_5NO_4$, ZnO; Cadmiumoxyd giebt eine ähnliche Verbindung, im leeren Raum getrocknet $C_4H_5NO_4$, CdO. Werden 2 Aeq. Glycocoll in 1 Aeq. verdünnter Salpetersäure gelöst und die Flüssigkeit abgedampft, so bleibt ein dickflüssiger Rückstand, der allmälig zu einer Masse von Krystallen wird, über Schwefelsäure getrocknet 2 ($C_4H_5NO_4$), NO_5, HO. Von Salzsäure freies Glycocoll röthet doch merklich Lackmus; beim Erhitzen mit einer Lösung von essigs. Kupferoxyd treibt es die Essigsäure vollständig aus, bei längerem Kochen mit kohlens. Kalk löst es erheblich viel Kalk. — Zu der früher von ihm gegebenen Liste von Leguminosen, deren im Dunklen gewachsene Stengel *Asparagin* enthalten (1), fügt Dessaignes noch Lathyrus odoratus, Lathyrus latifolius, Genista juncea, Colutea arborescens. Eine krystallisirte Verbindung von Asparagin mit Kali kann erhalten werden, wenn allmälig ein Ueberschufs von gepulvertem Asparagin zu alkoholischer Kalilösung gesetzt und die Flüssigkeit in einer verkorkten Glasröhre erwärmt wird, wo sie sich klärt und dann Krystalle ausscheidet. Das Asparagin löst Kalk, aber die Verbindung krystallisirt nicht und konnte nicht ohne überschüssigen Kalk erhalten werden; bei 100° entwickelt sie etwas Ammoniak; aus der im leeren Raume getrockneten Verbindung wurden 20,50 bis 20,66 pC. Kalk und 84,97 pC. Asparagin erhalten, während der Formel $C_8H_7N_2O_5$, CaO 18,60 pC. Kalk und

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 818; f. 1849, 303.

87,41 Asparagin ($C_8H_8N_2O_6$) entsprächen. Die durch Zusatz von Quecksilberoxyd zu heifser Asparaginlösung, so lange sich ersteres löste, erhaltene Flüssigkeit hinterliefs filtrirt und abgedampft einen gummiartigen Rückstand, welcher im leeren Raume getrocknet 41,49 pC. Quecksilberoxyd enthielt, während die Formel $C_8H_7N_2O_5$, HgO 46,76 pC. verlangt. Durch Zusatz von überschüssigem Asparagin zu in Wasser suspendirtem Quecksilberoxyd und Kochen wird das Oxyd zu einem weifsen Pulver, dessen Zusammensetzung (nach dem Trocknen im leeren Raume oder bei 100°) zwischen die den Formeln $C_8H_7N_2O_5$, 2 HgO und $C_8H_8N_2O_6$, 2 HgO entsprechenden fiel. Cadmiumoxyd löst sich leicht in Asparaginlösung, und das erkaltete Filtrat giebt feine glänzende Prismen, im leeren Raume getrocknet $C_8H_7N_2O_5$, CdO. Bei dem Erkalten einer Lösung von gleichen Aequivalenten Asparagin und schwefels. Kupferoxyd bilden sich seideartige Nadeln von Asparagin-Kupferoxyd, und die überstehende blaue, sehr saure, nicht zum Krystallisiren zu bringende Flüssigkeit enthält Asparagin, Schwefelsäure und Kupferoxyd (2 $C_8H_8N_2O_6$ + 2 [CuO, SO_3] = $C_8H_7N_2O_5$, CuO + $C_8H_8N_2O_6$, SO_3, HO + CuO, SO_3). Bei dem Erkalten einer Lösung von 1 Aeq. Asparagin auf 2 Aeq. Quecksilberchlorid bilden sich neben feinen Prismen grofse Krystalle von Asparagin; eine Lösung von 1 Aeq. Asparagin auf 4 Aeq. Quecksilberchlorid giebt nur feine Prismen, im leeren Raume getrocknet $C_8H_8N_2O_6$, 4 HgCl. Die durch andauernde Einwirkung eines Stroms von trockenem salzs. Gas auf wasserhaltiges Asparagin erhaltenen Substanzen enthielten 10,02 und 10,98 pC. Chlorwasserstoff; der Formel 2 $C_8H_8N_2O_6$, HCl entsprechen 12,11 pC. Bei Einwirkung von trockenem salzs. Gas auf wasserfreies Asparagin nahm das Gewicht des letzteren um 23,19 pC. zu; die entstehende Verbindung entwickelte an feuchter Luft saure Dämpfe; die nach beendigter Entwickelung von Dämpfen zurückbleibende Substanz gab beim Erkalten der Lösung in heifsem Wasser grofse Krystalle, welche, rasch gewaschen

Verbindungen verschiedener Amide.

Verbindungen verschiedener Amide. und getrocknet, nicht zerfliefslich waren und (im leeren Raume getrocknet) die Zusammensetzung $C_8H_8N_2O_6$, HCl besafsen; dieselbe krystallisirte Verbindung kann auch durch Auflösen von 1 Aeq. Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Salzsäure, Concentriren der Lösung in gelinder Wärme und Zusatz von Alkohol erhalten werden. Auch salpeters. Asparagin läfst sich leicht darstellen durch Auflösen von 1 Aeq. Asparagin in 1 Aeq. verdünnter Salpetersäure, und Eindampfen im leeren Raume bis zu Syrupconsistenz; in einem gelinde erwärmten Trockenraume wird der Rückstand fast gänzlich zu grofsen, nicht zerfliefslichen Krystallen, die nur Asparagin und Salpetersäure enthalten. Aus einer im leeren Raume concentrirten Lösung von 1 Aeq. Asparagin in weniger als 2 Aeq. verdünnter Schwefelsäure krystallisirt nur Asparagin; eine Lösung von 1 Aeq. Asparagin in 2 Aeq. Schwefelsäure giebt keine Asparaginkrystalle, ist aber überhaupt nicht, auch nicht auf Zusatz von Alkohol, zum Krystallisiren zu bringen.

Ueber die Constitution der s. g. Imide. Schlofsberger (1) hat die Ansicht entwickelt, die s. g. Imide (zweifach-saure Ammoniumoxydsalze — 4 HO) seien als Nitrylsäuren zu betrachten, als in derselben Beziehung stehend zu den Nitrylen (einfach-sauren Ammoniumoxydsalzen — 4 HO), wie die Aminsäuren (zweifach-saure Ammoniumoxydsalze — 2 HO) zu den Amiden (einfachsauren Ammoniumoxydsalzen — 2 HO).

Organische Basen. Coniin. E. Barruel (2) hat — vorzugsweise zum Zweck der Festsetzung des Gehaltes pharmaceutischer Schierlingspräparate — ein Verfahren zur Darstellung und Bestimmung des, indessen noch mit anderen Materien gemengten, Coniins in den Früchten des Schierlings beschrieben. — Man erschöpft die fein gepulverten Samen in einem Verdrängungsapparat mit dem 4fachen Gewicht 33 grädigen Alkohols, destillirt sodann den Alkohol im Wasserbade

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 55. — (2) J. chim. méd. [3] VIII, 516.

bis auf $\frac{1}{8}$ ab (wobei sich eine merkliche Quantität Coniin mit verflüchtigt), und behandelt die rückständige ölartige, so wie auch die untere wässerige Schichte mit dem gleichen Gewicht Kalihydrat, das in $1\frac{1}{2}$ Th. Wasser gelöst ist. Durch drei- bis viermaliges Schütteln mit Aether entzieht man dem alkalischen Gemenge das Coniin; der decantirte Aether wird mit geschmolzenem Chlorcalcium entwässert und nach 48stündigem Stehen aus dem abgeschiedenen Aether durch Verdunstung das unreine, 4 pC. des Samens betragende, Coniin gewonnen. Die alkalische Flüssigkeit, woraus das Coniin durch Aether entfernt ist, entwickelt, nach dem Ansäuern mit Schwefelsäure und Verdampfen, eine entschieden nach Sellerie riechende Substanz. Coniin.

Nach Versuchen von Lenoble (1) enthalten die vier verschiedenen Sorten von Paraguay-Tabak 1,8, 2, 5,5 und 6 pC. Nicotin. Die Abscheidung der Base geschah nach einem Verfahren, das von dem von Schloesing (2) angegebenen nur wenig abweicht. 100 Grm. getrockneter und gepulverter Tabak wurden mit 500 Grm. 36 grädigen Alkohols im Verdrängungsapparat extrahirt und der zur Extractdicke verdampfte Auszug mit concentrirter Kalilauge und Aether geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde das Nicotin durch Oxalsäure ausgefällt, die syrupartige Schichte von Neuem mit Kali und Aether behandelt, die ätherische Lösung verdunstet und der Rückstand mit Chlorcalcium destillirt, wo das Nicotin überging. — Nach einer Angabe von F. L. Winckler (3), der aber keine beweisende Versuche zu Grunde liegen, entwickelt die trockene Substanz der faulen Kartoffeln bei der Destillation mit Aetzkalk Nicotin. Nicotin.

W. B. Herapath (4) giebt zur Darstellung des hinsichtlich seiner merkwürdigen optischen Eigenschaften schon Chinin.

(1) J. pharm. [3] XXII, 30. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 612. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 82. — (4) Phil. Mag. [4] III, 161; IV, 186; Chem. Soc. Qu. J. V, 182; Pharm. J. Trans. XII, 6; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 149; Pharm. Centr. 1853, 9.

Chinin. S. 147 dieses Berichtes erwähnten *schwefels. Jodchinins* das nachstehende Verfahren an. Man löst 100 Gran saures schwefels. Chinin in 3 Unzen Essigsäure und 2 Drachmen verdünnter (etwa 12 Gran trockner Säure haltender) Schwefelsäure unter Erwärmung auf 80° und fügt sodann nach und nach eine Auflösung von 30 Gran Jod in 1150 Gran Alkohol zu. Nach dem Erkalten erhält man prachtvoll smaragdgrüne, metallglänzende Krystalle, die nach dem Auswaschen mit Essigsäure und wiederholtes Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol von 0,838 spec. Gew. etwa $^1/_3$ des angewendeten Chininsalzes betragen. Die Krystalle dieser Verbindung schiefsen in länglich rechteckigen, quadratischen, octogonalen und rhombischen Blättchen an, die bei langsamer Abkühlung oft sternförmig zusammengefügt sind. Ihre Grundform scheint das rhombische Prisma zu sein. Sie lösen sich leicht in der Mutterlauge beim Erwärmen auf 80° und setzen sich beim Erkalten wieder ab. Auch in verdünnter Schwefelsäure und heifsem Alkohol sind sie leicht löslich; Aether und Chloroform wirken nicht lösend darauf ein; von Ammoniak werden sie sogleich zersetzt, indem sie opak und orangegelb werden. Herapath erhielt bei der Analyse des Salzes Zahlen, welche nahe mit der Formel $C_{20}H_{12}NO_2 + J + SO_3 + 6\ HO$ übereinstimmen. Dafs das Jod in der Verbindung nicht den Wasserstoff substituirt, ergiebt sich daraus, dafs ihre Auflösung in heifsem verdünntem Alkohol oder Essigsäure auf Zusatz von Stärkekleister sogleich alles Jod als blaue Jodstärke fallen läfst. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in die heifse essigs. Lösung geht der ganze Jodgehalt in Jodwasserstoffsäure über, welches Verhalten zur Bestimmung des Jods als Jodsilber benutzt wurde. Der Wassergehalt wurde direct ermittelt durch Erhitzen des mit einem Ueberschufs von reinem (durch Wasserstoff reducirtem) metallischem Eisen gemengten Salzes in einem Strom von Wasserstoffgas und Auffangen des Wassers in einer Chlorcalciumröhre. Der ganze

Chinin.

Jodgehalt ging hierbei in Eisenjodür über. — Zerreibt man das schwefels. Jodchinin mit starkem Ammoniak, filtrirt und wascht mit kaltem Wasser, so erhält man eine röthlichgelbe Masse, die nahezu noch alles Jod und Chinin enthält; in der Lösung findet sich schwefels. Ammoniak und eine harzartige Materie. — Die (nach Ausfällung des Jods mittelst Silberlösung) durch Ammoniak gefällte Base hat nach Herapath die meiste Aehnlichkeit mit dem γ Chinin van Heijningen's (1); sie ist löslich in Alkohol und Aether, und krystallisirt aus diesen Lösungen nur schwierig; ihr in strahligen Büscheln krystallisirendes schwefels. Salz löst sich schon in 3 Th. kochendem Wasser und liefert in essigs. Lösung mit Jod sehr leicht wieder die polarisirende Verbindung, welche letztere sowohl in Betreff ihrer Constitution wie ihres optischen Verhaltens mit dem von Anderson beschriebenen Trijodcodeïn (2) verwandt zu sein scheint.

Landerer (3) stellte einige Versuche über die Darstellung des *Ferrocyanchinins* an. Er erhielt aus der Mischung von schwefels. Chinin und Ferrocyankalium einen gelblichen Niederschlag auf Zusatz von Schwefelsäure. — Nach Dollfus (4) erhält man die fragliche Verbindung am Geeignetsten durch Vermischung alkoholischer Lösungen von Ferrocyanwasserstoffsäure und von Chinin.

Chinidin.

H. G. Leers (5) hat das von F. L. Winckler (6) aufgefundene Chinidin einer näheren analytischen Untersuchung unterworfen. Diese Base wird gegenwärtig aus einer billigeren Chinarinde, der „*China Bogota*“, welche vorzugsweise Chinidin neben wenig Chinin (etwa 2,6 pC.) enthält, in gröfserem Mafsstabe zum Zweck der Vermischung mit Chinin dargestellt. — Das rohe, Chinin und

(1) Jahresber. f. 1849, 374. — (2) Jahresber. f. 1850, 429. — (3) Arch. Pharm. [2] LXXI, 282. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 616. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 147; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 21; Pharm. Centr. 1853, 65; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 112; J. pharm. [3] XXII, 239; Chem. Gaz. 1853, 161. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 620.

Chinidin. einen gelbgrünen harzartigen Körper enthaltende, Chinidin wird durch 5- bis 6maliges Umkrystallisiren aus Alkohol und durch wiederholtes Behandeln mit Aether gereinigt. Aus Alkohol durch freiwillige Verdunstung krystallisirt bildet die reine Base farblose glasglänzende, stark gestreifte, harte Prismen von 86° und 94°, an den Enden mit Zuschärfungsflächen, die unter 114° 30′ zusammenstofsen und auf die schärferen Prismakanten aufgesetzt sind. Beim Zerreiben liefern sie ein weifses, electrisches Pulver; beim Erhitzen schmelzen sie bei 175° ohne Wasserverlust zu einer weingelben Flüssigkeit, die beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Das Chinidin schmeckt nicht so stark bitter als das Chinin. Es löst sich in 2580 Th. Wasser von 17°, in 1858 Th. Wasser von 100°, und in 12 Th. Alkohol (von 0,835 spec. Gew.) von 17°. 100 Th. Aether (von 0,728 spec. Gew.) lösen 0,7 Chinidin. Die Analyse des reinen Chinidins führte zur Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$. — Mit Kalihydrat destillirt liefert das Chinidin Chinolin. In Chlorwasser löst sich die gepulverte Base ebenso wie Chinin und Cinchonin ohne besondere Erscheinung auf; fügt man dieser Lösung Ammoniak zu, so tritt bei Chinidin keine Veränderung ein, die Chininlösung färbt sich grasgrün und aus der Cinchoninlösung wird die Base weifs ausgefällt. Will man das Chinidin auf Chinin prüfen, so schüttelt man die gepulverte Substanz mit Aether und vermischt letzteren mit Chlorwasser und Ammoniak, wo bei der geringsten Spur von Chinin die Flüssigkeit grün gefärbt wird.

Die Salze des Chinidins sind in der Regel in Wasser leichter löslich als die Chininsalze. In Weingeist lösen sie sich sehr leicht, in Aether fast nicht; die meisten liefern deutliche Krystalle. Ihre Lösungen geben mit Kali, Ammoniak, einfach- und doppelt-kohlens. Alkalien weifse pulverförmige, im Ueberschufs des Fällungsmittels nicht lösliche Niederschläge; auch durch phosphors. Natron, Quecksilberchlorid, salpeters. Silberoxyd und Schwefelcyanammonium werden sie weifs gefällt; Gerbsäure giebt einen

schmutziggelben, Platinchlorid einen orangegelben, Goldchlorid einen hellgelben und Palladiumchlorür einen braunen Niederschlag. Das *neutrale schwefels. Chinidin*, $C_{38}H_{22}N_2O_2$, SO_3, HO bildet sternförmig gruppirte, lange seideglänzende Nadeln, die sich sehr leicht in Alkohol, fast gar nicht in Aether, in 130 Th. Wasser von 17° und in 16 Th. Wasser von 100° lösen. — Das saure *schwefels. Chinidin* krystallisirt unter der Luftpumpe schwierig in glänzenden asbestartigen Nadeln. Das *neutrale salzs. Chinidin*, durch Sättigen der Base mit Salzsäure in der Wärme bereitet, krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in grofsen, glasglänzenden rhombischen Prismen, welche sich in 27 Th. Wasser von 17° auflösen. In Alkohol sind sie sehr leicht, in Aether fast gar nicht löslich. Ihre Analyse entspricht der Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$, HCl, 2 HO. — Das *saure salzs. Chinidin* hat die Formel $C_{36}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl + 2 HO; seine Krystalle haben glasglänzende, gewölbt ausgebildete Flächen, sie sind monoklinometrisch und zeigen $\infty P . 0 P . + P \infty$ ($\infty P : \infty P$ im orthodiagonalen Hauptschnitt = 95°; $0 P : \infty P$ = 98°; $+ P \infty : \infty P$ = 116°; $+ P \infty : 0 P$ ungefähr = 127°); die Flächen $0 P$ und $+ P \infty$ sind vorzugsweise ausgebildet. — Das *Chinidinplatinchlorid* ist = $C_{38}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl + 2 $PtCl_2$ + 4 HO; das *Chinidinquecksilberchlorid* = $C_{36}H_{22}N_2O_2$, 2 HCl, 2 HgCl. — Salpeters. Chinidin krystallisirt über Schwefelsäure in grofsen warzenförmigen Krusten von emailartigem Ansehen; chlors. Chinidin in langen, seideglänzenden, büschelförmig gruppirten Prismen, die in der Wärme zuerst schmelzen, dann explodiren; unterschwefligs. Chinidin bildet in Wasser schwerlösliche, asbestartige Nadeln; flufss. und essigs. Chinidin leichtlösliche, seideglänzende Nadeln; die neutralen oxals., weins. und citrons. Salze sind schwerlöslich, die sauren leicht löslich. Leers hat aufserdem noch das ameisens., butters., valerians., chinas. und hippurs. Chinidin dargestellt. — Nach A. Wurtz (1) spricht die Zusammensetzung des Chinidin- Chinidin.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 115.

Chinidin. platinchlorids und Chinidinquecksilberchlorids für die halbirte Formel der Base, die dann = $C_{18}H_{11}NO$ wäre.

Bouquet und Schäuffele (1) sprechen die Vermuthung aus, das von Leers untersuchte Chinidin könne auch das β Chinin van Heijningen's (2) sein, sofern eine grofse Aehnlichkeit in den Löslichkeitsverhältnissen und auch in der Zusammensetzung des schwefels. Salzes bestehe. Abgesehen von dem verschiedenen Verhalten des Chinins und des Chinidins gegen Chlorwasser und Ammoniak, wodurch beide Basen leicht unterschieden werden können, enthält das bei 110° getrocknete schwefels. Chinin 10,7 pC. Schwefelsäure, das schwefels. Chinidin bei 100° aber 12,0 pC., eine Differenz, die nicht einem Fehler der Analyse zuzuschreiben ist.

Paricin. F. L. Winkler (3) hat nähere Angaben über die Darstellung und die Eigenschaften der von ihm schon vor einigen Jahren (4) in der *China de Para* (*China Jaen fusca*) aufgefundenen und Paricin genannten organischen Base mitgetheilt. In der, Chinasäure aber keine Chinovasäure enthaltenden, Rinde soll das Paricin an eine dem Chinaroth ähnliche Säure gebunden sein. Zur Darstellung des Paricins extrahirt man die fein gepulverte Rinde mit kochendem Alkohol von 80 pC., destillirt den Weingeist von den vereinigten Auszügen ab und behandelt den eingetrockneten Rückstand in gelinder Wärme mit verdünnter Salzsäure (1 Th. concentrirte Säure auf 30 Th. Wasser). Das Filtrat wird mit kohlens. Natron gefällt und das ausgeschiedene ziemlich reine Paricinhydrat ausgewaschen und getrocknet. Der von der Säure nicht gelöste Theil wird mit einer Auflösung von kohlens. Natron erwärmt und nach 12stündigem Stehen die dunkle Lösung von dem bräunlichgelben Sediment abgegossen, letzteres auf ein Filter gebracht, ausgewaschen,

(1) J. chim. méd. [3] VIII, 709. — (2) Jahresber. f. 1849, 371. — (3) N. Repert. Pharm. I, 11. — (4) Repert. Pharm. [2] XLII, 29; Berzelius' Jahresber. XXVII, 338.

sodann in verdünnter Salzsäure gelöst und mit kohlens. Natron gefällt. Die noch unreine Base wird in Aether gelöst und die nach dem Verdunsten des Aethers zurückbleibende terpentinartige gelbrothe Masse in möglichst wenig verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt und mit kohlens. Natron ausgefällt. Das so erhaltene Paricin ist ein lockeres, blafsgelbes, beim Reiben nur wenig electrisch werdendes, amorphes Pulver, kaum merklich in Wasser, sehr leicht in Wasser und in Aether löslich. Seine Salze sind nicht krystallisirbar und in verdünnten Säuren schwerer löslich als in Wasser, wefshalb die neutralen wässerigen Lösungen des schwefels. oder salzs. Salzes auf Zusatz von Säuren gefällt werden. Nach einigen von Weidenbusch angestellten und von ihm selbst als ungenügend zur Feststellung der Formel der Base bezeichneten Analysen wäre das Hydrat = $C_{46}H_{25}N_2O_6$, HO. Das Platindoppelsalz gab 15,5 bis 16,2 pC. Platin; das chroms. Salz 16,1 pC. Säure. Paricin.

Th. Anderson (1) hat eine verdienstvolle Untersuchung über die krystallinischen Bestandtheile des Opiums ausgeführt. Den Ausgangspunkt hierzu bildete die ihm in grofsen Massen zu Gebot stehende Mutterlauge von der Fabrikation des salzs. Morphins nach dem Verfahren von Robertson und Gregory. Bekanntlich besteht dieses darin, den wässerigen Opiumauszug mit Chlorcalcium zu fällen und das Filtrat wiederholt zu verdampfen, wo nach dem Abpressen der Krystalle von salzs. Morphin eine schwarze, dicke Masse von der Consistenz des Theers erhalten wird. Aus dieser stellte Anderson die noch darin enthaltenen Basen in folgender Weise dar. Sie wird mit Wasser verdünnt, durch ein Tuch colirt, mit Ammoniak vollkommen ausgefällt und der auf einem Tuchfilter gesammelte Niederschlag stark ausgeprefst, und dieses unter Im Opium enthaltene Basen u. a.

(1) Trans. of the Royal Soc. of Edinb. XX, part III, 347; Chem. Soc. Qu. J. V, 257; Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 179; J. pr. Chem. LVII, 358.

Im Opium enthaltene Basen u. a.

Anfeuchten mit Wasser mehrmals wiederholt, bis die abrinnende Flüssigkeit nicht mehr dunkel gefärbt ist. Dieser Niederschlag besteht hauptsächlich aus Narcotin, welchem viel Harz und eine geringe Menge Thebaïn beigemischt ist; das Filtrat enthält Narceïn. — Eine Portion des Niederschlags wird mit rectificirtem Weingeist gekocht und heiſs filtrirt, wo beim Erkalten unreines Narcotin sich absetzt, das auf einem Tuch gesammelt, mit wenig kaltem Alkohol gewaschen und ausgepreſst wird. Man zerreibt es mit concentrirter Kalilauge zu einem Teig, läſst es einige Zeit stehen, fügt dann Wasser zu, und krystallisirt das sich absetzende weniger gefärbte Narcotin nach dem Waschen mit Wasser wiederholt aus kochendem Alkohol um. Die Mutterlauge der ersten gefärbten Krystalle wird zur Auflösung neuer Quantitäten des Niederschlags angewendet. Destillirt man endlich den Alkohol aus der Mutterlauge ab, so bleibt eine dunkle, amorphe Masse, die viel, mit wenig Narcotin gemengtes Harz und alles Thebaïn des ursprünglichen Niederschlags enthält. Sie wird mit heiſser verdünnter Essigsäure behandelt, und die Auflösung, welche die Basen und wenig Harz enthält, mit basisch-essigs. Bleioxyd bis zur schwach alkalischen Reaction versetzt, wodurch alles Narcotin und Harz gefällt wird, während das Thebaïn in Lösung bleibt. Das Filtrat wird mit Schwefelsäure vom Bleiüberschuſs befreit, und das Thebaïn mit Ammoniak gefällt. Der gewaschene Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt. — Zu dem Filtrat von der ersten Fällung durch Ammoniak (S. 537 f.), welches Narceïn enthält, setzt man essigs. Bleioxyd, filtrirt den schmutzigbraunen Niederschlag ab, entfernt aus dem Filtrat den Bleiüberschuſs mittelst Schwefelsäure, sättigt die Flüssigkeit mit Ammoniak und überläſst sie in mäſsiger Wärme der Verdunstung. Bei einer gewissen Concentration erscheint ein dünnes Häutchen auf der Oberfläche und beim Erkalten setzen sich nach einigen Tagen krystallinische, meist etwas braun gefärbte Massen ab. Sie werden

Im Opium enthaltene Basen u. a.

in viel kochendem Wasser gelöst; das Filtrat füllt sich beim Erkalten mit seideglänzenden Krystallen von Narceïn, die zur Entfernung von Gyps in Alkohol gelöst und endlich aus Wasser unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden.

Das schon früher von Pelletier (1) und auch von Couërbe (2) analysirte *Narceïn* hat nach Anderson's jetziger genauerer Analyse die Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$. Sie wurde durch die Analyse des 14,56 pC. Platin enthaltenden Platindoppelsalzes controlirt. Das Narceïn krystallisirt in weifsen, seideglänzenden, mit einander verfilzten Nadeln. Es ist in kaltem Wasser nur wenig, in heifsem Wasser und in Alkohol leicht löslich, in Aether unlöslich. Ammoniak und verdünnte Auflösungen von Kali oder Natron lösen es leichter als Wasser; durch Zusatz von viel concentrirter Kalilauge wird es aber, selbst aus heifser Lösung, als ölige, einige Zeit flüssig bleibende Masse ausgeschieden. Wird es mit verdünnter Salpetersäure gekocht, so nimmt die Flüssigkeit eine gelbe Farbe an und mit Kali entwickelt sich sodann der Geruch einer flüchtigen Base. Mit concentrirter Salpetersäure entsteht Oxalsäure. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rother, beim Erwärmen grüner Farbe. Starke Salzsäure löst es, giebt aber mit reinem Narceïn nicht die von Pelletier als characteristisches Merkmal angegebene blaue Farbe. — Das salzs. Narceïn erhält man bald in strahligen Nadeln, bald in kurzen, dicken, unregelmäfsigen Prismen. Sie sind in Wasser und Alkohol löslich, reagiren sauer und haben, bei 100° getrocknet, die Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl. — Das schwefels. Narceïn setzt sich in büschelförmig vereinigten, der Base selbst ähnlichen Nadeln ab, die schwerlöslich in kaltem, leichtlöslich in heifsem Wasser sind. Salpeters. Narceïn bildet strahlige, in kaltem Wasser schwerlösliche Krystallgruppen. Das Platindoppelsalz hat die Formel $C_{46}H_{29}NO_{18}$, HCl, $PtCl_2$.

(1) Ann. ch. phys. [2] L, 262; Berzelius' Jahresber. XIII, 261. — (2) Ann. ch. phys. [2] LIX, 151; Berzelius' Jahresber. XVI, 272.

Im Opium enthaltene Basen u. a.

Anderson fand durch die Analyse des *Thebaïns* keine der früher von anderen Chemikern dafür aufgestellten Formeln (von Pelletier (1) $C_{34}H_{18}NO_6$, von Couërbe (2) $C_{25}H_{13,5}NO_4$, von Kane (3) $C_{25}H_{14}NO_3$) bestätigt. Nach ihm enthält das Thebaïn 2 At. Kohlenstoff mehr als das Codeïn und ist = $C_{38}H_{21}NO_6$, welche Formel durch die Analyse des salzs. Thebaïns und des Platindoppelsalzes controlirt wurde. — Das Thebaïn krystallisirt aus der alkoholischen oder ätherischen Lösung in silberglänzenden quadratischen Tafeln. Es ist unlöslich in Wasser, Kali und Ammoniak, aber leichtlöslich in Alkohol und Aether. Seine Salze können aus wässerigen Lösungen nicht krystallisirt erhalten werden. Mit concentrirter Schwefelsäure färbt es sich tief roth; mit Salpetersäure bildet es, unter heftiger Entwickelung rother Dämpfe, eine gelbe Lösung, die mit Kali eine flüchtige Base entwickelt. Die salzs. Lösung wird beim Verdampfen dunkel, unter Bildung eines harzigen, nur theilweise in Wasser löslichen Körpers. Das salzs. Thebaïn, $C_{38}H_{21}NO_6$, HCl, 2 HO, scheidet sich in feinen rhombischen Krystallen aus, wenn man die mit wenig starkem Alkohol vermischte Base mit einer alkoholischen Auflösung von Salzsäure sättigt. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser, in starkem Alkohol schwerlöslich und in Aether unlöslich. Das Thebaïnplatinchlorid, $C_{38}H_{21}NO_6$, HCl, $PtCl_2$ + 2 HO ist ein gelbes krystallinisches Pulver. Schwefels. Thebaïn erhält man theils krystallinisch, theils harzartig, auf Zusatz von Schwefelsäure zu einer ätherischen Lösung der Base. Mit Quecksilberchlorid entsteht in dem salzs. Salz ein weifser, mit Goldchlorid ein orangegelber Niederschlag.

Anderson untersuchte ferner verschiedene *Zersetzungsproducte des Narcotins.* Mit concentrirter Salpetersäure liefert das Narcotin, unter reichlicher Entwickelung rother Dämpfe,

(1) J. pharm. [2] XXI, 569; Berzelius' Jahresber. XVI, 205. — (2) Ann. ch. phys. [2] LIX, 155; Berzelius' Jahresber. XVI, 205. — (3) Ann. Ch. Pharm. XIX, 9; Berzelius' Jahresber. XVII, 264.

nur harzartige rothe oder orangegelbe amorphe Producte; erwärmt man aber 600 Gran Narcotin mit 2½ Unzen Salpetersäure von 1,40 spec. Gew., die mit dem 10fachen Gewicht Wasser verdünnt ist, im Wasserbad auf 49°, so schmilzt die Base zu einer gelblichen Masse, die sich nach und nach ohne Entwickelung rother Dämpfe auflöst. Wenn die Lösung nahezu vollendet ist, so scheiden sich weifse krystallinische Flocken ab, die nach und nach die ganze Flüssigkeit anfüllen, immer aber in sehr geringer Menge im Verhältnifs zum angewendeten Narcotin. Durch Asbest abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und aus kochendem Alkohol umkrystallisirt geben diese Flocken farblose Nadeln einer Substanz, welche Anderson *Teropiammon* nennt. Sie ist in Wasser unlöslich, wenig löslich in Aether und in kaltem Alkohol, leichter in kochendem. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit gelber, in der Wärme mit schön carmoisinrother Farbe; durch Salpetersäure wird sie zersetzt; Salzsäure und Ammoniak wirken nicht darauf ein. Beim Kochen mit Kali entwickelt sich Ammoniak, indem sich Opiansäure, aber keine Xanthopénsäure erzeugt. Die Analyse ergab die Formel $C_{60}H_{29}NO_{26}$, wonach es sich also von Wöhler's Opiammon $= C_{40}H_{19}NO_{16}$ dadurch unterscheidet, dafs letzteres aus 2 Aeq. Opiansäure und 1 Aeq. Ammoniak unter Austreten von 4 Aeq. Wasser entstanden ist, während das Teropiammon aus 3 Aeq. Opiansäure und 1 Aeq. Ammoniak, und zwar ebenfalls unter Austreten von 4 Aeq. Wasser, sich erzeugt hat. Anderson schlägt defshalb für die Wöhler'sche Verbindung die Bezeichnung *Binopiammon* vor. — Die gelbe Flüssigkeit, aus der sich das Teropiammon abgeschieden hat, liefert beim Uebersättigen mit Kali Cotarnin als krystallinisches Pulver, während in der alkalischen Flüssigkeit aufser Opian- und Hemipinsäure noch eine andere Verbindung enthalten ist, welche Anderson *Opianyl* nennt. Um diese zu gewinnen, wird die Lösung verdampft und die von dem Salpeter abgegossene

Im Opium enthaltene Basen u. s.

Im Opium enthaltene Basen u. s.

beim Verdampfen der zur Hälfte mit Kali gesättigten Säure in dicken sechsseitigen Tafeln ab, ist leichtlöslich in Wasser und in Alkohol, unlöslich in Aether; es ist = KO, HO, $C_{20}H_6O_{10}$ + 5 HO. Das neutrale Salz krystallisirt schwierig. Hemipins. Silberoxyd, 2 AgO, $C_{20}H_8O_{10}$ ist ein weifser Niederschlag. — Leitet man durch eine Auflösung von Hemipinsäure in absolutem Alkohol salzs. Gas, so erhält man, nach dem Verdampfen zur Trockne und Umkrystallisiren des Rückstandes aus Wasser oder Alkohol, büschelförmige Nadeln von *Aetherhemipinsäure*, die bei 132°,2 schmelzen und sich leicht in heifsem Wasser lösen. Ihre Auflösung in Kali entwickelt beim Kochen Alkohol. Die krystallisirte Säure hat die Formel C_4H_5O, HO, $C_{20}H_8O_{10}$ + 3 HO. Sie fällt weder Blei- noch Silbersalze, mit Eisenchlorid giebt sie aber einen bräunlich-gelben Niederschlag.

Behandelt man *Cotarnin* mit concentrirter Salpetersäure, so entsteht Oxalsäure; mit verdünnterer und nicht überschüssig angewendeter Säure entsteht aber *Apophyllensäure*, die nämliche Säure, welche Wöhler (1) als Zersetzungsproduct des Cotarnins mittelst Platinchlorid erhalten hat. Am besten gelingt die Darstellung, wenn man das Cotarnin in Salpetersäure löst, die mit dem doppelten Volum Wasser verdünnt ist, und dann starke Salpetersäure zufügt und die Mischung ins Kochen bringt, wo sich reichlich rothe Dämpfe entwickeln. Nach einiger Zeit prüft man, ob eine Probe der Flüssigkeit auf Zusatz von viel Alkohol und Aether Krystalle absetzt, worauf man das Ganze so behandelt; andernfalls fährt man mit der Digestion fort. Die durch wiederholte Krystallisation gereinigte Apophyllensäure ist löslich in Wasser und in concentrirter Schwefelsäure, aber nicht in Alkohol oder Aether. Sie schmilzt bei 205° und erstarrt wieder krystallinisch. Alle ihre Salze sind leicht löslich. Ihre Analyse, durch die des Silbersalzes controlirt, ergab die Formel $C_{16}H_7NO_8$, welche, da die Nebenproducte

(1) Ann. Ch. Pharm. L, 24; Berzelius' Jahresber. XXIV, 439.

noch unbekannt sind, noch nicht in Zusammenhang mit der des Cotarnins gebracht werden kann. Von der Anthranilsäure $C_{14}H_7NO_4$ unterscheidet sich die Apophyllensäure durch die Elemente von 2 CO_2, welche letztere mehr enthält. Nach Wöhler liefert die Apophyllensäure bei der Destillation Chinolin. Anderson erhielt daraus, neben einem nicht basischen Oel, eine Base, welche er nicht für Chinolin hält, die aber, ihrem Verhalten zu Chlorkalk nach, auch kein Anilin war. Apophyllens. Silberoxyd, AgO, $C_{16}H_6NO_7$, erhält man als krystallinisches Pulver durch Digestion der Säure mit kohlens. Silberoxyd und Fällung mit einer Mischung von Alkohol und Aether. Es explodirt nicht. Fällt man eine Auflösung eines apophyllens. Alkalis mit salpeters. Silberoxyd, so erhält man ein schwerlösliches krystallinisches, sehr heftig explodirendes Doppelsalz = AgO, $C_{16}H_6NO_7$ + AgO, NO_5. Das Ammoniaksalz bildet kleine prismatische, leicht lösliche Nadeln; das Barytsalz warzenförmige Krystalle. — Einmal erhielt Anderson neben Apophyllensäure eine andere Substanz in gelben nadelförmigen Krystallen, deren Analyse der Formel $C_{36}H_{13}NO_{14}$ entsprach, die aber aus Mangel an Material nicht weiter untersucht werden konnte. — Die Mutterlauge, aus welcher die Apophyllensäure gewonnen wurde, liefert beim Verdunsten einen dunkelgefärbten Syrup, aus welchem durch Destillation mit Kali neben Ammoniak auch Methylamin, Aethylamin und noch eine dritte Base von höherem Atomgewicht entwickelt wird.

Im Opium enthaltene Basen u. a.

Piperin; Piperidin.

Im Jahresbericht für 1850, 431 wurde nach einer vorläufigen Mittheilung Anderson's schon angegeben, dafs dieser Chemiker durch Behandlung mehrerer organischer Basen, wie namentlich Morphin, Strychnin, Piperin und Nicotin, mit Salpetersäure und dann mit Kali flüchtige Basen erhalten habe. Für die aus Piperin auf diese Weise dargestellte Base hat Anderson (1) später auch die durch Analyse des

(1) Rep. of the 20. Brit. Assoc. f. 1850, Notic. and Abstr. 47; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 345.

Piperin; Piperidin.

Platindoppelsalzes ermittelte Zusammensetzung mitgetheilt. Bei der Einwirkung von Salpetersäure entsteht, unter Entwickelung rother Dämpfe und einer nach Bittermandelöl riechenden Substanz, ein braunes Harz, welches sich in Kali mit blutrother Farbe löst und beim Kochen damit eine flüchtige, eigenthümlich aromatisch riechende organische Base entwickelt. Das salzs. Salz dieser Base krystallisirt leicht aus Alkohol in zolllangen Nadeln; das Platindoppelsalz hat nach der Analyse die Formel $C_{10}H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$, wonach also die Base von dem Amylamin sich nur durch einen Mindergehalt von 2 At. Wasserstoff unterscheidet. — Nach der Angabe von Th. Wertheim (1) entsteht durch Zersetzung des Piperins mit Natronkalk Picolin, $C_{12}H_7N$; Cahours (2) hat nun später, aber unabhängig (3) von Anderson, gefunden, dafs durch Destillation von Piperin mit 2 bis 3 Th. Natronkalk, neben Wasser und einer geringen Menge einer neutralen, aromatisch riechenden Substanz, zwei flüchtige Basen erhalten werden, von denen die eine, flüchtigere und $^9/_{10}$ des Destillats betragende, die nämliche Zusammensetzung besitzt, welche Anderson für das Product der Einwirkung von Salpetersäure und Kali auf Piperin ermittelte. Versetzt man das rohe Destillat mit Stücken von Kalihydrat, so scheidet sich ein leichtes, in allen Verhältnissen in Wasser lösliches Oel ab, das bei der Destillation fast ganz bei 105 bis 108° übergeht; zuletzt steigt das Thermometer auf 110°, wo es constant bleibt. Das flüchtigere, $^9/_{10}$ des ganzen Destillats betragende Product geht bei der Rectification bei 106° über, und ist die von Cahours *Piperidin* genannte und näher untersuchte Base. Diese ist ein farloses, stark ammoniakalisch, zugleich pfefferartig riechendes Liquidum, das stark

(1) Jahresber. f. 1849, 378. — (2) Compt. rend. XXXIV, 481; Instit. 1852, 98; Arch. ph. nat. XX, 66; J. pr. Chem. LVI, 203; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 342; Pharm. Centr. 1852, 326; Chem. Gaz. 1852, 167; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 76. — (3) Compt. rend. XXXIV, 564. 696.

alkalisch reagirt, die stärksten Säuren sättigt und sehr ätzend schmeckt. Die wässerige Lösung verhält sich gegen Salzlösungen wie Ammoniak, nur scheint sie weder Kupfer- noch Zinkoxyd aufzulösen. Mit Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure, sowie mit Schwefel-, Salpeter- und Oxalsäure bildet die Base krystallisirbare Verbindungen. Das salzs. Salz liefert mit Goldchlorid ein aus goldgelben Nadeln bestehendes Pulver, mit Platinchlorid oft zolllange Nadeln des Doppelsalzes. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}N$, und diese 4 Vol. Dampf (die Dampfdichte wurde gefunden = 2,98 u. 2,96). Cahours versuchte, von der Ansicht ausgehend, dafs das Piperidin der Amylreihe angehören möchte, die Bildung desselben durch Einwirkung von Ammoniak auf Bromamylen $C_{10}H_{10}Br_2$ oder auf die Verbindung $C_{10}H_9Br$, in alkoholischer Lösung, jedoch ohne Erfolg; eben so wenig zeigten die Verbindungen C_4H_3Br, C_6H_5Br und C_8H_7Br eine Einwirkung. Bringt man aber das Piperidin mit Jodäthyl zusammen, so tritt so heftige Zersetzung ein, dafs ein Theil der Substanz — wenn nicht gut abgekühlt wird — aus dem Gefäfse geschleudert wird. Beim Erhitzen des Gemenges im Wasserbade in verschlossenen Röhren erhält man eine weifse Krystallmasse, die mit Kali zersetzt ein dem Piperidin ähnliches, aber weniger ammoniakalisch riechendes Oel abscheidet, das bei 128° siedet und nach der Formel $C_{14}H_{15}N = C_{10}H_{10}(C_4H_5)N$ zusammengesetzt ist. Das Piperidin hat demnach, in Berührung mit Jodäthyl, 1 Aeq. Wasserstoff gegen 1 Aeq. des Alkoholradikals C_4H_5 ausgetauscht, unter Bildung von Aethylpiperidin. Mit Jodmethyl und Jodamyl entstehen in gleicher Weise Methylpiperidin $C_{12}H_{13}N = C_{10}H_{10}(C_2H_3)N$, bei 117° siedend, und Amylpiperidin $C_{20}H_{21}N = C_{10}H_{10}(C_{10}H_{11})N$, bei 186° siedend. — Erwärmt man das Aethylpiperidin von Neuem mit Jodäthyl einige Tage auf 100°, so erhält man eine harte, aus Alkohol leicht krystallisirbare Krystallmasse, die mit Kali erhitzt sich in Jodäthyl und Aethylpiperidin spaltet, sich also dem Teträthylammo-

Piperin; Piperidin.

Piperin; Piperidin. niumjodid entsprechend verhält. Mit Jodamyl erhält man ähnliche Resultate. Hieraus geht hervor, dafs das Piperidin eine Imidbase ist, worin also 2 Aeq. Wasserstoff durch 2 Radicaläquivalente ersetzt sind. Cahours vermuthet, die Formel der Base sei $= N, H, C_4H_5, C_6H_5$, also Aethylallylamin, was aber durch directe Versuche festzustellen wäre. — Das Piperidin verbindet sich, unter Wärmeentwickelung, direct mit Schwefelkohlenstoff zu einer aus Alkohol in oft sehr grofsen monoklinometrischen Prismen (1) krystallisirenden Verbindung $C_{11}H_{11}NS_2$. Von salpetriger Säure wird das Piperidin unter Bildung eines aromatisch riechenden, schweren Liquidums zersetzt, dessen Zusammensetzung nocht nicht festgestellt ist. Kocht man äquivalente Mengen von schwefels. Piperidin und cyans. Kali in wässeriger Lösung, so entsteht neben schwefels. Kali Piperidinharnstoff, $C_{12}H_{12}N_2O_2$, der in langen Nadeln krystallisirt; die nämliche Verbindung scheint sich auch zu bilden beim Einleiten von Cyansäuredampf in Piperidin. — Mit cyans. Methyl- und Aethyloxyd bildet das Piperidin die Harnstoffe $C_{14}H_{14}N_2O_2$ und $C_{16}H_{16}N_2O_2$, die sich zum Piperidinharnstoff verhalten, wie Methyl- und Aethylharnstoff zum gewöhnlichen Harnstoff. — Durch Einwirkung von Chlorbenzoyl auf Piperidin erhält man einen anfangs ölartigen, dann erstarrenden, aus Alkohol in farblosen, dem Benzamid ähnlichen Prismen krystallisirenden Körper, das Benzopiperid, $C_{24}H_{15}NO_2$. Mit Chlorcumyl entsteht in derselben Weise der Körper $C_{30}H_{21}NO_2$.

Strychnin. G. Kohl und A. Swoboda (2) haben gefunden — wie schon vor ihnen Nicholson und Abel (3), — dafs aus einem Gemische heifser Lösungen von neutralem salzs. Strychnin und Cyanquecksilber eine Doppelverbindung von der Formel $C_{44}H_{22}N_2O_4$, HCl, HgCy herauskrystallisirt.

(1) Sénarmont fand im klinodiagonalen Hauptschnitt $\infty P : \infty P = 116^\circ 4'$, $\infty P : - P = 141^\circ 6'$; $0 P : \infty P = 96^\circ 52'$. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 252; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 339; J. pr. Chem. LVIII, 267; Pharm. Centr. 1852, 953. — (3) Jahresber. f. 1849, 381.

Bardet (1) hat Versuche angestellt über die Anwendung des Chlors als Gegengift bei Strychnin-Vergiftungen. Von 20 mit *Nux vomica* vergifteten Hunden wurden 16 bei folgender Behandlung wieder gerettet. Sie erhielten 5 Grm. flüssiges Chlor (Chlorwasser?) in 250 Grm. Wasser, und nach 10 Minuten 0,05 Grm. Brechweinstein in lauem Wasser gelöst; nach dem ersten Erbrechen nochmals 4 Grm. Chlor in derselben Wassermenge und in 10 Minuten wieder 0,05 Brechweinstein. Bei 3 der nicht geretteten Hunde trat kein Erbrechen ein. Strychnin.

Riegel (2) hat, mit Bezug auf eine Angabe von Thorel (3) — wonach Kermes ein wirksames Gegenmittel gegen Strychninvergiftungen sein soll — nachgewiesen, dafs aus einer Mischung von Strychnin und Kermes das erstere unverändert wieder abgeschieden werden könne.

Vermischt man, nach G. Kohl und A. Swoboda (4), eine heifse Lösung von Caffeïn in 85 procentigem Weingeist mit einer heifsen wässerigen Lösung von Cyanquecksilber, so scheiden sich beim Erkalten farblose, nadelförmige Krystalle ab, die in kaltem Wasser und in Alkohol schwer löslich sind. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{16}H_{10}N_4O_4$, 2 HgCy. Caffeïn.

J. D. Perrins (5) hat auch in dem Columboholz von Ceylon (von *Menispermum fenestratum*) das von Bödeker (6) schon in der officinellen Columbowurzel (von *Cocculus palmatus*) nachgewiesene Berberin aufgefunden. Er digerirte das wässerige Extract des Holzes in der Siedehitze wiederholt mit Alkohol und destillirte vom Filtrat den letzteren wieder ab. Der fast syrupartige Rückstand lieferte durch Krystallisation nach einigen Tagen viel unreines Berberin, das durch wiederholtes Umkrystallisiren Berberin.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 464. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 346. — (3) J. pharm. [3] XVII, 185. — (4) In der S. 548 angef. Abhandl. — (5) Phil. Mag. [4] IV, 99; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 276. — (6) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 635.

Berberin. unter Zusatz von etwas Thierkohle gereinigt wurde. Die Analyse des salzs. Salzes sowie des Platindoppelsalzes ergab Zahlen, welche mit der von Fleitmann für das Berberin aufgestellten Formel $C_{42}H_{18}NO_9$ übereinstimmten.

G. Kohl und A. Swoboda (1) haben eine Verbindung von salzs. Berberin mit Cyanquecksilber dargestellt und analysirt. Sie scheidet sich beim Vermischen heifser wässeriger Lösungen beider Salze in gelben Krystallnadeln aus, die in kaltem Wasser und Weingeist unlöslich sind. Die Analyse führte zu der Formel $C_{42}H_{18}NO_9$, HCl, HgCy.

Fumarin. Nach Hannon (2) enthält die *Fumaria officinalis*, und zwar die in voller Blüthe im Juni oder Juli gesammelte, und in feuchtem, gut gedüngtem Boden gewachsene Pflanze 5 bis 6 pC. einer organischen Base, welche er *Fumarin* nennt. Um diese Base zu gewinnen, zerstampft Hannon das Kraut mit gleichviel Wasser zu einem Brei, erwärmt diesen nach dem Ansäuren mit Essigsäure (oder Salzsäure) einige Stunden im Wasserbade, und filtrirt. Das zum Syrup verdampfte Filtrat wird mit kochendem Alkohol behandelt, der das essigs. (oder salzs.) Fumarin auflöst und dasselbe nach dem Verdampfen und Entfärben mit Thierkohle in feinen Nadeln absetzt. — Oder man vermischt den abgeprefsten und filtrirten Saft der Pflanze mit dem doppelten Volum Wasser, fällt mit Bleizucker, entfernt aus dem Filtrat den Bleiüberschufs mit verdünnter Schwefelsäure, und verdampft die Flüssigkeit, wo sich das Fumarinsalz krystallinisch absetzt. — Das Fumarin wird aus seinen Salzen durch ätzende oder kohlens. Alkalien als käsiger Niederschlag abgeschieden. Es läfst sich durch freiwillige Verdunstung seiner Lösung in heifsem Alhohol — nicht durch Verdampfen in der Wärme — krystallisirt erhalten. Die Salze des Fumarins schmecken bitter. Nach Hannon verdankt die Pflanze demselben ihre eigenthümliche

(1) In der S. 548 angef. Abhandl. — (2) J. chim. méd. [3] VIII, 705.

Wirkung. — Schon Peschier (1) will übrigens in dem Erdrauch eine Base gefunden haben.

Bildung von Aethyl- und Methylbasen.

Berthelot (2) hat gefunden, dafs bei der Einwirkung von Salmiak auf Alkohol, bei höherer Temperatur und in verschlossenen Röhren, neben Aether auch Aethylbasen erzeugt werden. — Erhitzt man Salmiak mit absolutem Alkohol in verschlossenen Röhren, so beginnt die Aetherbildung bei 260°; bei 400°, wo die Zersetzung des Alkohols fast vollständig ist, trennt sich die Flüssigkeit in eine wässerige und eine ätherische Schicht, unter Bildung von nur wenig ölbildendem Gas. Jodammonium bewirkt diese Zersetzung noch vollständiger über 360°. Die untere, wässerige Schichte enthält ein Gemenge der salzs. (oder jodwasserstoffs.) Salze der Aethylbasen, mit vorherrschendem Aethylamin. Auch beim Erhitzen von Aether mit Jodammonium auf 400° entstehen diese Basen, wahrscheinlich auch Teträthylammonium. Oelbildendes Gas wird, in verschlossenem Gefäfs mit Jodammonium erhitzt, nicht absorbirt. — Methylbasen entstehen aus Holzgeist und Salmiak bei 300°; aus Holzgeist und Jodammonium, wie es scheint, schon bei 100° und vor der Bildung des Aethers.

T. S. Hunt (3) hat, Gerhardt's Ansichten folgend, Betrachtungen mitgetheilt über die Beziehungen in der Constitution der Wurtz-Hofmann'schen Basen, der Bunsen'schen Kakodylreihe und der Löwig'schen Stibäthylverbindungen.

Aethylamin.

Verdampft man nach M. Reckenschufs (4) eine wässerige Lösung von salzs. Aethylamin mit überschüssigem Palladiumchlorür im Wasserbade, so erhält man grofse, schwarze, im durchfallenden Lichte sehr schön rothe Krystalle, die federfahnenartig gruppirt sind. Sie enthalten,

(1) Handb. d. organ. Chem. von J. Liebig, 633. — (2) Compt. rend. XXXIV, 801; Instit. 1852, 162; J. pharm. [3] XXII, 34; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 109; J. pr. Chem. LVI, 466; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 63. — (3) Sill. Am. J. [2] XIII, 206; Phil. Mag. [4] III, 392; Pharm. Centr. 1852, 737. — (4) Wien. Acad. Ber. IX, 256; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 343; J. pr. Chem. LVIII, 271; Pharm. Centr. 1852, 952.

Aethylamin. nach Reckenschufs, 31,26 pC. Palladium, und sind = $C_4H_7N, HCl, PdCl$. — Auch salzs. Trimethylamin bildet mit Palladiumchlorür ein krystallisirbares Doppelsalz.

Verdampft man nach G. Kohl und A. Swoboda (1) eine Lösung von neutralem salzs. Aethylamin mit Cyanquecksilber im Wasserbade, so erhält man blätterige Krystalle, die leicht in Wasser, schwer in kaltem Weingeist löslich sind. Ihre Analyse ergab die Formel $C_4H_7N, HCl, 2\,HgCy$.

Mit Chinin, Piperin und Solanin konnten Kohl und Swoboda keine krystallinischen Verbindungen mit Cyanquecksilber hervorbringen.

Trimethylamin und Propylamin. Schon in dem vorigen Jahresbericht (für 1851, 481) wurde, bei Gelegenheit des Berichts über die Entdeckung von Propylamin in der Häringslake durch Wertheim, erwähnt, dafs sich die Vermuthung von Hofmann, diese Base sei kein Propylamin, sondern Trimethylamin, bestätigt habe. Nach Versuchen von H. Winkles, vorläufig mitgetheilt von A. W. Hofmann (2), ist der Hauptbestandtheil eines Gemenges verschiedener, in der Häringslake enthaltener Basen Trimethylamin, sofern dasselbe mit Jodmethyl sogleich zu einer Krystallmasse von Tetramethylammoniumjodid erstarrt und alle Eigenschaften des synthetisch dargestellten Trimethylamins besitzt. — Demnach ist es wahrscheinlich, wenn nicht gewifs, dafs auch die nachstehend mitgetheilten Angaben sich nicht auf Propylamin, sondern auf Trimethylamin beziehen.

Nach einer vorläufigen Mittheilung von Walz (3) erhält man durch Digestion von Mutterkorn (*Secale cornutum*) mit $1/8$ Kalkhydrat und Dampfdestillation ein an Propylamin reiches Destillat. — Walz (4) bestätigt auch die Entdeckung von Dessaignes (5), sofern er durch Destil-

(1) In der S. 548 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 116; Compt. rend. XXXV, 62; Instit. 1852, 223; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 68; Pharm. Centr. 1852, 785. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 242. — (4) Ebendas. XXIV, 227. — (5) Jahresber. f. 1851, 481.

lation des getrockneten Krautes von *Chenopodium vulvaria* mit Kalkhydrat ein alkalisches Destillat erhielt, das nach dem Sättigen mit Salzsäure, Verdampfen, Fällen des alkoholischen Auszugs mit Platinchlorid und Umkrystallisiren ein Salz von der procentischen Zusammensetzung des Propylaminplatinchlorids erhielt. Trimethylamin und Propylamin.

F. L. Winckler (1) hat ebenfalls aus Mutterkorn durch Destillation mit Kali neben Ammoniak Propylamin erhalten; er behauptet (2), den Beweis nicht schuldig bleiben zu wollen, dafs Blutroth und die im Mutterkorn enthaltene Propylamin- oder Secalin-Verbindung nicht verschieden seien, soferne beide Eisen enthalten und man durch Destillation von eingetrocknetem Ochsenblut mit Aetzkalk und wässerigem Aetzkali Propylamin als Destillat erhalte. Die Farbe des Bluts — und hierin scheint die Stärke der Beweisführung zu liegen — gehe dabei wie die des Mutterkorns in Grün über. Auch aus Leberthran (und Harn) will Winckler Propylamin dargestellt haben, und zwar in folgender Weise, die auf umständlichem Wege nur ein gewöhnliches Ammoniaksalz liefert, das einen Thran- oder Harngeruch besitzt. Er verseift mit etwa 1 pC. Salmiak vermischten Leberthran in einer verschlossenen Flasche mit $^2/_3$ des Gewichts starker Kalilauge, und destillirt die Seife nach einigen Tagen mit viel Wasser. Das mit verdünnter Schwefelsäure gesättigte Destillat liefert durch Verdampfen und Krystallisiren nahezu die gleiche Menge des angewendeten Salmiaks an schwefels. Salz, das nach Winckler keine Spur von Ammoniak, wohl aber etwas noch unverändertes Propyloxyd (?) zu enthalten scheine; durch Destillation des Harns mit Aetzkalk erhielt er eine alkalische Flüssigkeit, die sich gegen Jod wie Ammoniak verhielt. — In der Häringslacke soll (3) das Propylamin an Quellsatzsäure gebunden sein.

(1) N. Repert. Pharm. I, 116. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 175; N. Repert. Pharm. I, 220. — (3) N. Repert. Pharm. I, 171; Jahrb. pr. Pharm. XXV, 113.

Trimethylamin und Propylamin. M. Reckenschufs (1) hat den Alaun des Trimethylamins dargestellt. Die (von ihm noch für Propylamin gehaltene) Base bereitete er aus Häringslake. Das schwefels. Salz derselben liefert, mit schwefels. Thonerde gemischt, bei längerem Stehen grofse, dem gewöhnlichen Alaun ganz ähnliche Krystalle, die penetrant nach Häringen riechen und süfslich zusammenziehend schmecken. Sie schmelzen bei 100° und blähen sich über 120° unter Verlust des Krystallwassers bedeutend auf. Sie enthielten 44,83 pC. Wasser und 32,38 Schwefelsäure. Die Formel $C_6H_9N, SO_3 + Al_2O_3, 3\,SO_3 + 24\,HO$ verlangt 44,4 pC. HO und 32,8 SO_3 (2).

Dinitranilin. Gottlieb (3) hat das aus Citracondinitranil (vgl. S. 473 f.) dargestellte Dinitranilin $C_{12}H_5(NO_4)_2N$ weiter untersucht. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt bildet es kleine, unregelmäfsig blättrige, grüngelbe Krystalle; aus einer Lösung in einer Mischung von Aether und Weingeist erhält man es in gröfseren, deutlichen, tafelförmigen Krystallen, deren schmale Seitenflächen bläulich schimmern. Es ist geruchlos, in kaltem Wasser sehr wenig, in heifsem ziemlich leicht löslich. Es verhält sich völlig indifferent, so dafs der basische Character des Anilins durch Substituirung von 2 Aeq. Untersalpetersäure an die Stelle von 2 Aeq. Wasserstoff ganz aufgehoben erscheint. Es schmilzt bei 185° und bildet dabei gelbe, sich zu einem hellgelben Sublimat verdichtende Dämpfe; die geschmolzene Substanz erstarrt nach dem Erkalten zu einer krystallinischen dunkelgelben Masse. Bei raschem Erhitzen in einer Glasröhre treten Schwärzung und ein leichtes Verpuffen ein.

Wird das Dinitranilin mit einem grofsen Ueberschufs von Schwefelammonium etwa 2 Stunden lang gekocht, so wird es vollständig zersetzt; die Flüssigkeit färbt sich

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 256; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 343; J. pr. Chem. LVIII, 271; Pharm. Centr. 1852, 952. — (2) Für das schwefels. Trimethylamin wäre C_6H_9N, HO, SO_3 zu setzen. — (3) In der S. 473 angef. Abhandl.

gleich anfangs dunkelroth, die Krystalle des Dinitranilins verschwinden und an ihrer Stelle zeigen sich bald feine glänzende dunkelrothe Nadeln. Diese sind eine Base, *Azophenylamin*, $C_{12}H_7N_3O_4$, welche Gottlieb als H, H, $C_{12}H_5(NO_4)N$, N betrachtet, als Anilin, in welchem das Phenyl $C_{12}H_5$ durch die Gruppe $C_{12}H_5(NO_4)N$ ersetzt ist. Die Reinigung des Azophenylamins gelingt am besten so, dafs man damit das oxals. oder salzs. Salz darstellt und mehrmals umkrystallisirt, die Base aus der heifsen Lösung des Salzes mittelst Ammoniak ausfällt, und sie mehrmals aus heifsem Weingeist umkrystallisirt. So dargestellt bildet es feine, lange, zu Gruppen vereinigte Nadeln, die in der Flüssigkeit dunkelroth, trocken lichtroth erscheinen und deren breitere Flächen goldgelb schimmern. Aus concentrirteren Lösungen seiner Salze wird es durch Ammoniak als ziegelrothes mattes Pulver, aus verdünnteren in rothgelben glänzenden Schüppchen abgeschieden. Auch in Wasser und in Aether löst es sich ziemlich leicht; aus ersterem krystallisirt es in deutlicheren Nadeln, welche auf einigen Flächen das Licht mit blauer Farbe reflectiren. Alle seine concentrirteren Lösungen sind dunkelroth. Erhitzt schmilzt es und verflüchtigt es sich anscheinend unverändert zu einem feinen wolligen, krystallinischen Sublimat; bei raschem Erhitzen zersetzt es sich unter schwacher Verpuffung und hinterläfst es eine kohlige Masse. Es ist eine schwache Base, und alle seine Salze werden schon durch Wasser theilweise in freie Säure und Base oder vielleicht eine basische Verbindung zerlegt, so dafs man zu ihrer Darstellung einen Ueberschufs von Säure anwenden mufs. Weingeist wirkt ähnlich, wie Wasser. — Wird rohes Azophenylamin, wie oben angegeben dargestellt, mit überschüssiger verdünnter Salzsäure gekocht, so löst es sich bis auf etwas anhängenden Schwefel und einen das Azophenylamin hartnäckig begleitenden schmutziggrünen krystallinischen Körper, welcher letztere theilweise in Lösung geht, und sich aus dem Filtrat früher als das salzs. Azophenylamin aus-

Dinitranilin.

Dinitranilin. scheidet. Das salzs. Azophenylamin bildet, durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heifser verdünnter Salzsäure gereinigt, beim Abscheiden aus sehr concentrirten heifsen, viele freie Säure enthaltenden Lösungen feine gelbbraune Nadeln, beim Erkalten verdünnterer Lösungen deutlichere, dunkelgefärbte Krystalle, beim langsamen Verdunsten verdünnter saurer Lösungen 4 bis 5mm lange schiefe Prismen, die im durchgelassenen Lichte hell-braungrün, im reflectirten Licht auf einzelnen Flächen blau, bei schwächerem zerstreutem Lichte dunkelbraun, und beim Durchsehen durch eine dickere Schichte intensiv roth erscheinen; die sauren Lösungen des Salzes sind braungrün. Das lufttrockene salzs. Azophenylamin ist $C_{12}H_7N_3O_4$, HCl + 2 HO; über Schwefelsäure wird es wasserfrei und lichtbraun; bei 100° entweicht auch Salzsäure. — Oxals. Azophenylamin läfst sich wegen seiner gröfseren Schwerlöslichkeit in Wasser leichter rein darstellen. Aus der heifsen, überschüssige Oxalsäure enthaltenden braungrünen Lösung scheidet es sich in feinen gelben Nadeln, aus verdünnteren Lösungen in langen braungelben Prismen ab, welche $C_{12}H_7N_3O_4$, HO, C_2O_3 sind. — Aus einer Lösung des Azophenylamins in warmer verdünnter Salpetersäure läfst sich kein reines salpeters. Salz erhalten, sondern es scheiden sich nur mifsfarbige Flocken ab und die Base scheint allmälig zersetzt zu werden; mit Wasser befeuchtetes Azophenylamin wird hingegen beim Anrühren mit verdünnter Salpetersäure sogleich zu einem Brei glänzender, grün, gelb und bläulich schillernder Blättchen, die zwischen Fliefspapier ausgeprefst $C_{12}H_7N_3O_4$, HO, NO_5 sind. — Schwefels. Azophenylamin wird leicht erhalten durch Auflösen der Base in warmer verdünnter Schwefelsäure; es scheidet sich beim Erkalten der Lösung in grofsen fettglänzenden gelblichen Schuppen, beim langsamen Verdunsten derselben in grofsen gelben Drusen ab, und ist $C_{12}H_7N_3O_4$, HO, SO_3; ein Doppelsalz desselben mit schwefels. Thonerde war nicht darzustellen. — Bei Mischung von Platinchlorid mit angesäuertem salzs. Azo-

phenylamin färbt sich die Flüssigkeit bald dunkel und das Platinsalz wird allmälig reducirt. Wird eine wässerige, bis zum Sieden erhitzte Lösung von Magnesiumplatincyanür mit krystallisirtem salzs. Azophenylamin versetzt, so löst sich dieses unter Zurücklassung eines geringen dunkelgefärbten Rückstands, und aus dem erkaltenden Filtrat scheidet sich ein Gemenge eines Doppelsalzes von cyanwasserstoffs. Azophenylamin mit Platincyanür und freier Base aus; letztere tritt in Folge einer secundären Zersetzung der Platinverbindung auf, welche durch Wasser etwas zu freier Base und Platincyanwasserstoffsäure zersetzt wird, so dafs sie auch nicht wohl durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Die gleichzeitige Ausscheidung von freier Base kann durch Zusatz von etwas verdünnter Salzsäure zu der Flüssigkeit verhindert werden; die mit dieser Vorsichtsmafsregel dargestellten, zwischen Fliefspapier ausgeprefsten Krystalle der Platinverbindung sind lichtbraungelbe, stark glänzende Prismen 2 ($C_{12}H_7N_3O_4$, C_2NH + Pt, C_2N) + 5 HO (bei 100° entweichen 3 Aeq., bei 120° alles Wasser). Dinitroanilin.

Zur Prüfung der Ansicht, dafs das Azophenylamin die oben angegebene rationelle Zusammensetzung besitze, nach welcher in ihm noch 2 durch Säurereste ersetzbare Aeq. Wasserstoff enthalten sind, untersuchte Gottlieb das Verhalten desselben zu einigen zweibasischen Säuren, welche nach jener Ansicht damit Imide und Aminsäuren hervorbringen müssen. — Wird die Base in einem Ueberschufs von wässeriger Citraconsäure gelöst und die Flüssigkeit im Wasserbad abgedampft, so scheidet sich *Citraconazophenylimid* krystallinisch aus, welches in Wasser schwer löslich ist und dadurch von anhängender Citraconsäure befreit werden kann; verdünntes Ammoniak entzieht demselben dann eine geringe Menge einer andern, auf Zusatz von Salzsäure zu der Lösung in langen feinen Nadeln sich abscheidenden Säure, welche wohl als Citraconazophenylaminsäure zu bezeichnen ist. Aus der Lösung des Rück-

Dinitranilin. stands in heifsem Weingeist scheidet sich beim Erkalten das Citraconazophenylimid in feinen, lockeren, schwefelgelben Nadeln ab; es ist (bei 100° getrocknet) $C_{22}H_9N_3O_8$, saures citracons..Azophenylamin *minus* 4 Aeq. Wasser ($C_{12}H_7N_3O_4$, HO; HO; $C_{10}H_4O_6$ — 4 HO = $C_{22}H_9N_3O_8$); beim Erhitzen schmilzt es, und zersetzt es sich wenige Grade über dem Schmelzpunkt rasch unter Entwickelung saurer Dämpfe und Zurücklassung einer kohligen Masse; durch Alkalien wird es langsam zerlegt, durch kochendes Ammoniak wird es gelöst und aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich erst auf Zusatz von Säuren Krystalle ab, die jedoch wieder das Imid zu sein scheinen. — Eine Lösung von Azophenylamin in überschüssiger wässeriger Oxalsäure hinterläfst beim Abdampfen im Wasserbad einen braungrünen Rückstand, welcher bei längerem Erhitzen auf 100° fast vollständig zu Oxalazophenylimid wird. Wird dieser Rückstand in Wasser gelöst zur Beseitigung einer verunreinigenden braunen Substanz wiederholt mit Thierkohle gekocht, so scheiden sich dann aus der heifsen wässerigen Lösung kleine blafsgelbe körnige Krystalle aus, welche Gottlieb für *Oxalazophenylaminsäure* $C_{16}H_7N_3O_{10}$ hält, die bei 100° allmälig zu *Oxalazophenylimid* $C_{16}H_5N_3O_8$ (= $C_{12}H_7N_3O_4$, HO; HO; C_4O_6 — 4 HO) werde.

Alkohole und dahin Gehöriges. Holzgeist. R. Phillips (1) fand in rohem Holzgeist Schwefel; bei Verbrennung des Holzgeists in einer Lampe, so dafs die Flamme in einen innen mit geschmolzenem Natronhydrat überzogenen Silbertiegel schlug, wurde dieses schwefelsäurehaltig. Der Schwefelgehalt wurde nicht beseitigt durch Ausscheiden des im rohen Holzgeist noch enthaltenen flüchtigen Oels mittelst Wasser; als der so von Oel freiere Holzgeist mit Chlorcalcium versetzt und auf 100° erhitzt wurde, fand sich der Schwefelgehalt im Destillat. — Zur Darstellung

(1) Chem. Gaz. 1852, 252.

von reinem Methylalkohol schlägt Wöhler (1) vor, erst oxals. Methyloxyd darzustellen, welches krystallisirbar und leichter rein zu erhalten ist. Man vermischt den Holzgeist allmälig und unter Vermeidung von Erhitzung mit dem gleichen Gewicht concentrirter Schwefelsäure, und destillirt die braune Mischung über 2 Gewichtsth. saures oxals. Kali (vielleicht zweckmäfsig erst nach 24stündigem Stehen), wo zuerst eine brennbare Flüssigkeit (2), dann im Halse der Retorte erstarrendes oxals. Methyloxyd übergeht, welches letztere besonders aufgefangen und durch Pressen zwischen Fliefspapier und längeres Stehen über Schwefelsäure oder längeres Schmelzen gereinigt wird. Zur Darstellung von reinem Methylalkohol findet es Wöhler am zweckmäfsigsten, das oxals. Methyloxyd durch blofse Destillation mit Wasser zu zersetzen; bei Destillation desselben mit trockenem Kalkhydrat tritt keine, bei Destillation mit concentrirter Kalilauge nur partielle Zersetzung ein. Holzgeist.

Einwirkung von Hitze und Chlormetallen auf Weingeist und Holzgeist.

Nach Berthelot (3) ist blofse Temperaturerhöhung, allmälig bis zur Rothglühhitze gesteigert, anscheinend ohne Einwirkung auf Alkohol, und die dann hervorgebrachte Zersetzung ist von ihrem ersten Auftreten an verwickelter Art und immer von der Bildung von ölerzeugendem Gas begleitet (4). Bei Anstellung des Versuchs in verschlossenen Gefäfsen schied sich bei der Zersetzung keine Kohle ab; Aether liefs sich unter den Zersetzungsproducten nicht auffinden. Als wasserfreier Alkohol in verschlossenem Gefäfse mit krystallisirtem Chlorcalcium erhitzt wurde, begann sich bei 300° Aether zu bilden, und bei 360° bildeten sich Aether und ölbildendes Gas, ohne dafs das Chlorcalcium dabei zersetzt wurde; Chlorstrontium wirkte ebenso, doch weniger kräftig; Wasser, die Chlorverbindungen von

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 376; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 368. — (2) Das darin enthaltene oxals. Methyloxyd kann durch Verdunsten krystallisirt erhalten werden. — (3) Compt. rend. XXXIV, 799; Instit. 1852, 162; J. pharm. [3] XXII, 31; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 104; J. pr. Chem. LVI, 463; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 38. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 504.

Baryum und den Alkalimetallen, Jodkalium, Bromkalium, Fluorcalcium schienen selbst bei 360° ohne Einwirkung zu sein. — Wird reiner Holzgeist auf 360° erhitzt, so trübt er sich dann auf Zusatz von Wasser schwach. Wird reiner Holzgeist mit Chlorcalcium über 250° erhitzt, so bildet sich Methyläther; über 300° entstehen zugleich ölartige Flüssigkeiten, ohne Zweifel Kohlenwasserstoffe. — Chlorcalcium wirkt bei 360° weder auf den Aether, noch auf eine wässerige Lösung des Methyläthers ein. — Ueber die Einwirkung von Chlor- und Jodammonium auf Weingeist und Holzgeist vgl. S. 551.

Chloroform. A. Loir (1) giebt an, dafs sich durch Einwirkung von Wasser und Schwefelwasserstoff auf mehrere Aetherarten, die ein salzbildendes Element enthalten, und auf Substitutionsproducte derselben krystallisirbare Verbindungen bilden. Etwas genauere Angaben macht er über die auf diese Art aus Chloroform entstehende Verbindung. Mit trockenem Schwefelwasserstoff gesättigtes Chloroform giebt in einer Kältemischung nur unerhebliche Mengen einer Verbindung, in die es sich hingegen vollständig verwandelt, wenn man in unter Wasser befindliches Chloroform Schwefelwasserstoff einleitet. Diese Verbindung ist weifs, krystallinisch (vierseitige Prismen mit schiefer Endfläche), unangenehm knoblauchartig riechend, verflüchtigt sich schon in kalter Luft und bildet in einer Flasche aufbewahrt an den oberen Theilen der Wandungen ein dendritenförmiges Sublimat; sie schmeckt erfrischend und dann brennend, ist schwerer als Wasser, reagirt neutral, schmilzt bei der Wärme der Hand und erstarrt wieder in Wasser von einigen Graden über 0°; sie ist leichter entzündlich als Chloroform. Sie zersetzt sich beim Trocknen leicht, und ist nur schwer bei wiederholter Darstellung gleich zusammengesetzt zu erhalten; nach Loir besteht sie aus gleichen Aequivalenten Chloroform und Schwefelwasserstoff und einer unbestimmten Menge Wasser.

(1) Compt. rend. XXXIV, 547; Instit. 1852, 107; J. pharm. [3] XXI, 415; J. pr. Chem. LVI, 240.

— Selenwasserstoff bildet mit Chloroform eine der vorhergehenden ganz entsprechende Verbindung.

Substitutionsproducte des Chloräthyls.

Zur Hervorbringung localer Gefühllosigkeit hatten Aran und Mialhe (1) gechlortes Chloräthyl empfohlen, nach des Letzteren Angabe eine bei 110 bis 130° siedende Mischung von $C_4H_2Cl_4$ und C_4HCl_5. Wiggers (2) giebt folgende Anleitung zur Darstellung dieses Mittels, welches er als *Aether anaestheticus* bezeichnet. Zur Entwicklung von Chloräthyl vermischt man 10 Theile 90procentigen Weingeists mit 20 Theilen Schwefelsäure (möglichst nahe SO_3, HO) unter Vermeidung stärkerer Erhitzung, giefst die Mischung nach 5 bis 8 Tagen auf 12 Theile fein zerriebenes Chlornatrium, und destillirt, nach 24stündigem Stehen des Gemisches, mit gelindem Feuer, wo sich das Chloräthyl langsam und regelmäfsig entwickelt; zur Befreiung von etwas Weingeist läfst man das Chloräthylgas durch eine etwa 1 Fufs hohe Schichte 40 bis 50° warmen Wassers streichen. Zur Entwicklung von Chlorgas mischt man einerseits 18 Theile Chlornatrium mit 15 Theilen guten Braunsteins, beide fein zerrieben, andererseits 45 Theile englischer Schwefelsäure mit 21 Theilen Wasser, und giefst das letztere Gemisch nach völligem Erkalten auf das erstere, wo nach dem Durchschütteln eine regelmäfsige Chlorentwickelung andauernd stattfindet, die durch gelinde Erwärmung beliebig gesteigert werden kann. Das Chloräthylgas und das Chlorgas läfst man gleichzeitig in einen Ballon oder eine grofse und hohe Flasche strömen, deren Boden eine Wasserschichte von etwa 2 Zoll Höhe bedeckt; für die Einleitung der Einwirkung beider Gase auf einander ist der Einflufs directen Sonnenlichts nöthig, nicht für den Fortgang derselben, der dann auch im diffusen Licht und selbst im Dunklen vorschreitet; das Sonnenlicht ist abzuhalten, sobald man die Bildung der Krystalle von Chlorkohlenstoff C_4Cl_6 bemerkt. Man regulirt die Entwicklung der Gase so, dafs das Chlor-

(1) Jahresber. f. 1850, 455. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 217; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 535.

Substitutionsproducte des Chloräthyls.

äthyl stets im Ueberschufs vorhanden ist und durch Chlor nur schwach gefärbt erscheint. Das austretende Gas (überschüssiges Chloräthyl mit Chlor) leitet man durch eine Röhre, die neben den zwei Zuleitungsröhren in dem die Flasche schliefsenden Kork befestigt ist, in ein anderes Gefäfs, dessen Boden mit Wasser bedeckt ist, um noch etwas von dem Product zu condensiren. Das im Wasser allmälig untersinkende Product wird nach beendigter Operation (die, wenn die Gewichtstheile Unzen bedeuten, 6 bis 8 Stunden in Anspruch nimmt) einige Male mit Wasser gewaschen, in einer hohen schmalen Flasche mit einer 2 bis 3 Zoll hohen Wasserschichte überdeckt, und nun mehrere Tage lang, unter Abhaltung des Sonnenlichts, so langsam Chlor eingeleitet, dafs dieses ganz absorbirt wird, bis sich krystallisirter Chlorkohlenstoff zu bilden beginnt. Dann wird das Product gewaschen, mit Chlorcalcium getrocknet und rectificirt, wobei das über 110° Uebergehende für sich als das gewünschte Präparat aufgefangen wird, bis nur etwa gebildeter Chlorkohlenstoff zurückbleibt. Das rectificirte Präparat riecht etwas nach beigemischtem Chlorkohlenstoff, sonst aromatisch-ätherisch, ist farblos, von brennendem Geschmack, leichtlöslich in Alkohol, Aether und Oelen, unlöslich in Wasser, nicht entzündlich und völlig neutral. Was bei der Rectification unter 110° übergeht, ist ein Gemenge niederer Substitutionsproducte, das sich sogleich durch wiederholte Behandlung mit Chlor zu *Aether anaestheticus* machen oder bei einer späteren Operation mit verwenden läfst. — Der Einflufs des Sonnenlichts zur Einleitung der Einwirkung von Chloräthyl und Chlor kann ganz entbehrlich gemacht werden, wenn man das Chlor im Entstehungszustand dem Chloräthyl darbietet. In die in einem schmalen hohen Kolben, oder zwei mit einander communicirenden Kolben, befindliche Chlormischung leitet man das Chloräthylgas; das Product bleibt bei der Mischung zurück, wird später davon abdestillirt und wie oben angegeben weiter behandelt.

H. Becker (1) hat weitere Mittheilungen über die Darstellung und die Eigenschaften des Essigäthers, namentlich das spec. Gew. und die Löslichkeit des auf verschiedene Art dargestellten Präparats, gemacht. Für reinen Essigäther giebt er das spec. Gew. 0,903 bei 17° und den Siedepunkt (in einem silbernen Gefäfse; der reine Essigäther zeige leicht Erhitzung bis über den eigentlichen Siedepunkt) = 77°,5 bei 27''10''' Barometerstand; derselbe löse sich bei mittlerer Temperatur in etwa 12 Theilen Wasser und löse 1/30 bis 1/33 Wasser. Nach einer späteren Mittheilung Becker's (2) fand Göfsmann die Zusammensetzung dieses Präparats der Formel $C_8H_8O_4$ sehr genügend entsprechend, das spec. Gew. aber = 0,932 bei 20° und den Siedepunkt (in einem Glasgefäfse) = 83°. Essigs. Aethyloxyd.

Debus (3) hat Untersuchungen über einige Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats mitgetheilt. Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

Er hatte früher (4) die Einwirkung des Ammoniaks auf das Aethyl-Bioxysulfocarbonat $C_6H_5S_4O_2$ (von ihm als C_4H_5O, C_2S_4O betrachtet) untersucht; er stellte jetzt Versuche an über die Einwirkung des Ammoniaks auf die correspondirende Verbindung $C_6H_5S_2O_4 = C_4H_5O, C_2S_2O_3$, s. g. saures kohlens. Zweifach-Schwefeläthyl (5). Bei dem Uebergiefsen der letzteren mit concentrirtem Ammoniak tritt sogleich unter Abscheidung von Schwefel Zersetzung ein. Die nach Zusatz von hinreichend viel Ammoniak vom Schwefel abfiltrirte Flüssigkeit giebt, im Wasserbad und dann über Schwefelsäure concentrirt, fast gleichzeitig Krystalle von 2 oder 3 verschiedenen Substanzen neben einem weifsen flockigen Körper, deren Menge für eine genauere Untersuchung nicht ausreichte (die eine Substanz zeigte die Form und das Verhalten des Urethans; eine andere in Prismen krystallisirte war in Wasser und in Weingeist

(1) Arch. Pharm. [2] LXXII, 15. 147. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXIII, 3. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 253; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 81; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 237; J. pharm. [3] XXII, 311. — (4) Jahresber. f. 1849, 421. — (5) Jahresber. f. 1850, 466.

Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

leicht löslich, reagirte neutral, wurde durch Platinchlorid, schwefels. Kupferoxyd und essigs. Bleioxyd nicht verändert, entwickelte mit Kalilösung erwärmt kein Ammoniak, schmolz beim Erhitzen und zersetzte sich dann in eine flüchtige Flüssigkeit und einen sublimirbaren weifsen festen Körper). — Mit Ammoniakgas in weingeistiger Lösung zusammengebracht gab die Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ gleichfalls geringe Mengen ähnlicher krystallisirbarer Zersetzungsproducte. Debus hält es für wahrscheinlich, dafs bei diesen Zersetzungen, namentlich bei Gegenwart von Wasser, die Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ gröfstentheils zu Alkohol, Kohlensäure und Schwefel wird. — Bei dem Einleiten von trockenem Ammoniakgas in eine Lösung der Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ in der 4- bis 5fachen Menge Aether erwärmte und trübte sich die Flüssigkeit plötzlich, unter Verschwinden des Geruchs nach Ammoniak und Ausscheidung von Schwefel, und dieser Vorgang wiederholte sich mehrmals. Die nach vollständiger Zersetzung abfiltrirte Flüssigkeit schied bei dem Austreiben des Aethers, des Ammoniaks und des Schwefelammoniums durch Erwärmen auf 100° ein gelbes Oel und kleine weifse Krystalle aus; ersteres war in Aether leicht löslich, letztere sehr schwer löslich. Die Krystalle erwiesen sich, durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist gereinigt, als das von Liebig und Wöhler (1) entdeckte *allophans. Aethyloxyd* $C_8H_8N_2O_6 = C_4H_5O, C_4H_3N_2O_5$; in der Mutterlauge war noch ein neutraler, in Nadeln krystallisirbarer und ein amorpher Körper enthalten. Das gelbe, leicht in Aether lösliche Oel roch unangenehm, war schwerer als Wasser, schwer löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, neutral reagirend, schied bei längerem Aufbewahren krystallisirten Schwefel ab, und gab bei der Destillation ein flüchtiges stinkendes Oel, während Schwefel abgeschieden wurde und eine schwarze kohlige Masse zurückblieb; Debus betrachtet es als eine Schwefelungsstufe des Aethyls.

(1) Ann. Ch. Pharm. LIX, 291.

Für die Zersetzung der Verbindung $C_6H_5S_2O_4$ in ätherischer Lösung durch Ammoniak giebt er die Gleichung : $2\ C_6H_5S_2O_4 + 2\ NH_3 = C_8H_8N_2O_6 + C_4H_5S + 2\ S + HS + 2\ HO$. Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

Debus untersuchte ferner das von ihm schon früher (1) beschriebene *Xanthogenamid* $C_6H_7NS_2O_2$ genauer. Zur Darstellung gröfserer Mengen desselben wendete er folgendes Verfahren an. Eine weingeistige Kalilösung wird mit Schwefelkohlenstoff versetzt, bis die Flüssigkeit fast neutral ist, diese dann mit dem zweifachen Volum Wasser verdünnt und Chlorgas hinein geleitet; das entstehende Chlorkalium bleibt gelöst und Aethyl-Bioxysulfocarbonat scheidet sich als gelbes Oel aus ($KO, C_4H_5O, 2\ CS_2 + Cl = KCl + C_6H_5S_4O_2$). Damit das Chlor nicht allzulange, unter Wiederzersetzung der letzteren Verbindung, einwirke, fügt man etwas Jodkalium zu und unterbricht das Einleiten des Chlors, wenn sich die Flüssigkeit durch frei werdendes Jod bräunt. Das so erhaltene Aethyl-Bioxysulfocarbonat wird mit Wasser gewaschen, in einer Mischung von 1 Th. Aether und 2 Th. Weingeist gelöst, und nach dem früher beschriebenen Verfahren in Xanthogenamid verwandelt. — Bei Zusatz von neutralem Kupferchlorid zu einer weingeistigen Lösung von Xanthogenamid wird die Flüssigkeit blutroth, dann farblos und sauer; nach vollständiger Zersetzung giebt die von ausgeschiedenem (amorphem) Schwefel getrennte Flüssigkeit bei freiwilliger Verdunstung erst Krystalle von Xanthogenamid-Kupferchlorür $C_6H_7NS_2O_2, Cu_2Cl$, dann lange weifse prismatische Nadeln einer Verbindung $C_6H_5NSO_2$ (vgl. S. 568), und in der Mutterlauge bleibt nur Salzsäure und überschüssig angewendetes Kupferchlorid ($3\ C_6H_7NS_2O_2 + 4\ CuCl = 2\ [C_6H_7NS_2O_2, Cu_2Cl] + 2\ HCl + C_6H_5NSO_2 + S$). Die Verbindung $C_6H_7NS_2O_2, Cu_2Cl$ entsteht auch, wenn man zu einer wässerigen Lösung von Xanthogenamid überschüssiges schwefels. Kupferoxyd

(1) Jahresber. f. 1849, 422.

Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

und dann Salzsäure zusetzt, wo alsbald ein weifser krystallinischer Niederschlag entsteht, der aus heifsem Weingeist umkrystallisirt wird; jene Verbindung krystallisirt in glänzenden kleinen weifsen rhomboëdrischen (einem Würfel ähnlichen) Krystallen, ist in Wasser und in kaltem Weingeist fast unlöslich, in heifsem Weingeist unter brauner Färbung ziemlich leicht löslich (beim Kochen der Lösung tritt partielle Zersetzung unter Ausscheidung von Schwefelkupfer ein), in salzsäurehaltiger Flüssigkeit reichlich löslich, und giebt beim Erhitzen nach dem Schmelzen Mercaptan, Schwefelkupfer u. a. — Wird 1 Aeq. dieser Verbindung in Weingeist gelöst und etwas mehr als 1 Aeq. Xanthogenamid zugesetzt, so bilden sich beim freiwilligen Verdunsten der Flüssigkeit Krystalle von 2 $C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl. Diese Verbindung bildet sich auch bei allmäligem Zusatz einer weingeistigen Lösung von Kupferchlorid zu einer weingeistigen Lösung von Xanthogenamid, bis ein weiter zugesetzter Tropfen der ersteren eine schwach röthliche, langsam verschwindende Färbung hervorbringt, und krystallisirt aus der vom ausgeschiedenen Schwefel getrennten Flüssigkeit beim langsamen Verdunsten derselben (5 $C_6H_7NS_2O_2$ + 4 $CuCl$ = 2 [2 $C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl] + 2 HCl + S + $C_6H_5NSO_2$). Sie kann auch erhalten werden, wenn man 4 Aeq. schwefels. Kupferoxyd und ungefähr 5 Aeq. Xanthogenamid in Wasser löst und mit überschüssiger Salzsäure versetzt, wo ein krystallinischer Niederschlag entsteht, aus dessen Lösung in Weingeist bei langsamem Verdunsten zuerst 2 $C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl, dann 3 $C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl und zuletzt 4 $C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl krystallisirt. Die Verbindung 2 $C_6H_7NS_2O_2$, Cu_2Cl krystallisirt in weifsen glänzenden schiefen rhombischen Tafeln (beim Verdunsten sehr concentrirter weingeistiger Lösungen in grofsen sechsseitigen Säulen), die bei dem Aufbewahren emailartig werden, in Wasser unlöslich, in heifsem Weingeist leicht löslich sind (beim Kochen der Lösung scheidet sich Schwefelkupfer aus); sie schmilzt beim Erhitzen zu einer beim Erkalten krystallinisch erstarrenden

Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

gelben Flüssigkeit, und wird in stärkerer Hitze unter Entwickelung von Mercaptan zersetzt. — Die Verbindung $3\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$ krystallisirt aus einer Lösung von einer der vorhergehenden Verbindungen und einer angemessenen Menge Xanthogenamid in grofsen zusammengewachsenen Krystallen, die sich von einer schiefen rhombischen Pyramide ableiten und sich ähnlich wie die vorhergehende Verbindung verhalten. Gleiches gilt von der Verbindung $4\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$. — Diese verschiedenen Verbindungen sind um so leichter schmelzbar und um so löslicher in Weingeist, je mehr Xanthogenamid sie enthalten; in den Auflösungen in sehr viel Weingeist werden sie theilweise zersetzt, unter Bildung einer Verbindung mit mehr und einer Verbindung mit weniger Xanthogenamid. Alle werden bei längerem Aufbewahren, auch bei Abschlufs von Luft und Licht, matt und dann von ausgeschiedenem Schwefelkupfer geschwärzt. — Aehnliche Verbindungen existiren zwischen Xanthogenamid und Kupferjodür; aus einer Mischung der Lösung von $3\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$ in heifsem Weingeist und warmer Jodkaliumlösung krystallisirte $2\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2J$ in breiten weifsen Nadeln, später $3\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2J$ in grofsen blätterigen Krystallen, und endlich Xanthogenamid und Chlorkalium. Die erstere Kupferjodürverbindung wird beim Kochen der Lösung in Weingeist in ihre Bestandtheile zersetzt, die nach dem Erkalten sich wieder vereinigen; in luftdicht verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt wird sie grün unter Mercaptanentwickelung; im Uebrigen verhält sie sich ähnlich wie die Kupferchlorürverbindungen. — Schwefelcyankalium fällt aus einer weingeistigen Lösung von $C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$ Halb-Schwefelcyankupfer, aus der Lösung von $2\ C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2Cl$ einen krystallinischen Niederschlag $C_6H_7NS_2O_2,\ 10\ Cu_2C_2NS_2$, welcher bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit mehr Xanthogenamid aufnimmt. Schwefelcyankalium giebt in verdünnten kalten weingeistigen Lösungen von $3\ C_6H_7NS_2O_2, Cu_2Cl$

Zersetzungsproducte des Aethyl-Bioxysulfocarbonats.

keinen Niederschlag, aber aus concentrirten warmen Lösungen fällt es kleine weifse Tafeln einer Verbindung $2\ C_6H_7NS_2O_2,\ 3\ Cu_2C_2NS_2$, welche bei längerem Verweilen in der Flüssigkeit unter gelblicher Färbung zu $C_6H_7NS_2O_2,\ Cu_2C_2NS_2$ werden. Diese Verbindungen sind schmelzbar und zersetzen sich bei dem Aufbewahren unter grüner Färbung.

Bei Einwirkung von salpetriger Säure auf in Wasser vertheiltes Xanthogenamid schmilzt dasselbe zuerst zu farbloser Flüssigkeit, die dann gelb wird und in welcher sich eine Menge kleiner Krystalle aussondern; ein farbloses Gas wird dabei entwickelt. Nach beendeter Zersetzung wurde das mit Wasser gewaschene Product mit Weingeist digerirt, wo sich die Krystalle lösten und ein gelbes Oel zurückblieb, welches erst nach mehreren Monaten erstarrte und sich als fast reiner Schwefel erwies. Aus der weingeistigen Lösung krystallisirte in der Form des Harnstoffs eine Verbindung $C_6H_5NSO_2$, deren Bildung bei einer anderen Reaction schon oben (S. 565) erwähnt wurde, und welche Debus als $C_4H_5O,\ C_2NSO$ betrachtet und als *oxysulfocyans. Aethyloxyd* bezeichnet; die Zersetzung des Xanthogenamids durch salpetrige Säure erklärt er durch das Schema $C_6H_7NS_2O_2 + NO_3 = C_6H_5NSO_2 + 2\ HO + S + NO$. Das oxysulfocyans. Aethyloxyd krystallisirt in weifsen dünnen Prismen oder dendritenförmig gruppirten Nadeln, verflüchtigt sich beim Kochen der wässerigen oder weingeistigen Lösung mit den Dämpfen des Lösungsmittels gröfstentheils unzersetzt, schmilzt unter 100° zu einer strahlig-krystallinisch erstarrenden Flüssigkeit, wird bei stärkerem Erhitzen theilweise unzersetzt verflüchtigt, theilweise zersetzt, reagirt neutral. Beim Kochen mit Barytwasser wird es zersetzt, nach Debus entsprechend der Gleichung $C_6H_5NSO_2 + 2\ BaO + 4\ HO = NH_3 + S + C_4H_6O_2 + 2\ (BaO, CO_2)$.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Ausgedehnte Untersuchungen über Verbindungen organischer Radicale mit Metallen hat Frankland (1) angestellt. Er erinnert an seine früheren Untersuchungen über Zinkäthyl und Zinkmethyl (2), und an die seither gemachte Entdeckung mehrerer Verbindungen von Metallen mit Radicalen, deren Existenz er bereits früher voraussah und welche er übersichtlich zusammenstellte (3). — Für die Bildung der von ihm jetzt beschriebenen Verbindungen benutzte Frankland die chemischen Wirkungen der Wärme oder des Lichts; erstere, indem er die Substanzen in zugeschmolzenen Glasröhren erhitzte (4); letztere, indem er die in Glasröhren eingeschmolzenen Substanzen den durch einen 18zölligen parabolischen Hohlspiegel concentrirten Sonnenstrahlen aussetzte (sollten die Wärmestrahlen abgehalten werden, so wurden die Röhren mit einer Lösung von schwefels. Kupferoxyd umgeben).

Werden Jodäthyl und Zinn in zugeschmolzenen Röhren der Einwirkung der Wärme oder der des Sonnenlichts ausgesetzt, so löst sich das Zinn allmälig und die Flüssigkeit wird zuletzt zu einer Masse beinahe farbloser Krystalle. Die Reaction wird am besten durch Licht eingeleitet, und überschüssiges Zinn (fein zerschnittene Zinnfolie) angewendet; es ist nöthig, das Sonnenlicht durch einen Hohlspiegel verstärkt einwirken zu lassen (durch gewöhnliches Sonnenlicht wird die Bildung von Krystallen nicht bewirkt), und allzustarke Temperaturerhöhung ist durch Eintauchen der Röhre in Wasser oder eine Lösung von schwefels. Kupferoxyd zu vermeiden; zweckmäſsig ist es, dies Erscheinen des krystallinischen Körpers möglichst lange zu verhindern, indem man die Temperatur der Röhre steigen und um 20

(1) Phil. Trans. f. 1852; Phil. Mag. [4] V, 159. 239; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 329; J. pr. Chem. LVIII, 421; im Ausz. Chem. Soc. Qu. J. VI, 57; Pharm. Centr. 1853, 225; Anzeige der Resultate Phil. Mag. [4] V, 60; Chem. Gaz. 1853, 38; Instit. 1853, 142. — (2) Jahresber. f. 1849, 418. — (3) Daselbst, 419. — (4) Ueber sein Verfahren vgl. Jahresber. f. 1849, 412.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

bis 30° höher werden läfst, als die der umgebenden Luft. Soll die Einwirkung durch Erwärmung bewerkstelligt werden, so darf man nur Röhren von geringer Weite (höchstens 1/2 Zoll im Durchmesser) nehmen und sie, um Explosionen zu verhüten, nur zum vierten Theile füllen; die Einwirkung geht bei etwa 180° vor sich. Das Resultat der Einwirkung ist in beiden Fällen dasselbe; Jodäthyl und Zinn vereinigen sich zu einer Verbindung SnC_4H_5J; ein kleiner Theil des Jodäthyls wird durch das Zinn zerlegt, unter Bildung von Zinnjodür und Aethyl, welches letztere im Moment des Freiwerdens zu Aethylwasserstoff und ölbildendem Gas zerfällt ($2\ C_4H_5J + 2\ Sn = C_4H_6 + C_4H_4 + 2\ SnJ$); die Menge des Aethylwasserstoffs erscheint im freiwerdenden Gas dadurch vermehrt, dafs das ölbildende Gas in Jodäthyl löslicher ist, und dafs die Gegenwart von Feuchtigkeit zur Bildung von Zinnoxyjodid und Aethylwasserstoff Anlafs geben mufs ($C_4H_5J + HO + 2\ Sn = C_4H_6 + SnO, SnJ$). — Nach vollendeter Einwirkung des Sonnenlichts wurden die Röhren unter schwefelkaliumhaltigem (damit sich dem Gas nicht durch Diffusion Sauerstoff beimische) Wasser geöffnet, wo Gas entwich; nach 12stündigem Stehen über der Sperrflüssigkeit zeigte sich dieses zusammengesetzt nach Volumen aus 81,6 pC. Aethylwasserstoff C_4H_6, 16,8 pC. ölbildendem Gas C_4H_4 und 1,6 pC. Stickstoff (durch Diffusion hinzugekommen). Das in den Röhren enthaltene krystallinische Product wurde herausgenommen, zum Zweck des Austreibens des unverbunden gebliebenen Jodäthyls während weniger Minuten schwach erwärmt und in heifsem Alkohol gelöst, wobei nur ein geringer Rückstand von Zinnjodür blieb; aus der alkoholischen Lösung schieden sich beim Verdunsten im leeren Raume über Schwefelsäure lange nadelförmige Krystalle aus, SnC_4H_5J, deren mit Jod verbundenen Bestandtheil Frankland als *Stannäthyl* (1) bezeichnet. Das *Jod-*

(1) Ueber Stannäthyl vgl. auch S. 576 und 584.

Stannäthyl bildet lange, nadelförmige, durchsichtige, hellstrohgelbe rectanguläre Prismen, welche sich leicht in Aether und in siedendem Alkohol, weniger in kaltem Alkohol und in Wasser lösen (beim Sieden der wässerigen Lösung wird Jodwasserstoff gebildet und Stannäthyl-Oxyd niedergeschlagen); es schmilzt bei 42° und siedet bei 240° unter theilweiser Zersetzung; es ist bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr wenig flüchtig, stöfst jedoch einen eigenthümlichen stechenden, an den des flüchtigen Senföls erinnernden, die Augen und die Nase empfindlich reizenden Dampf aus; durch Alkalien wird es zu Stannäthyl-Oxyd und einem Jod-Alkalimetall zersetzt. Das *Stannäthyl-Oxyd* SnC_4H_5O ist ein weifses, dem Zinnoxyd ähnliches aber specifisch leichteres amorphes Pulver, welches eigenthümlich, schwach ätherartig riecht und bitter schmeckt; es ist unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, leicht löslich in verdünnten Säuren und in fixen Alkalien (nicht in Ammoniak); mit Säuren bildet es Salze, die meistens nur schwierig krystallisirbar sind und sich gegen Reagentien den Zinnoxyd-Salzen sehr ähnlich verhalten (die mit starken Säuren gebildeten Salze reagiren sauer; das salpeters. Salz brennt bei etwa 120° ab und wird bei höherer Temperatur zu reinem Zinnoxyd). Aus einer sauren Lösung eines Salzes von Stannäthyl-Oxyd fällt Schwefelwasserstoff ein weifses amorphes Pulver, welches stechend und ekelhaft, faulem Meerrettig ähnlich riecht, in verdünnten Säuren und Ammoniak unlöslich, in concentrirter Salzsäure und in Lösungen der fixen Alkalien und Schwefel-Alkalimetalle aber löslich ist (aus den Lösungen in den beiden letzteren Lösungsmitteln wird es durch Säuren unverändert wieder gefällt), beim Erhitzen aufschäumt und sich unter Ausstofsen unerträglich riechender Dämpfe zersetzt, und beim Erhitzen mit Salpetersäure unter Bildung von Zinnoxyd zersetzt wird; ohne Zweifel ist es *Schwefel-Stannäthyl* SnC_4H_5S. *Chlor-Stannäthyl* krystallisirt aus der Lösung des Stannäthyl-Oxyds in verdünnter Salzsäure nach dem Ab-

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

dampfen bei gelinder Wärme oder im leeren Raume in langen farblosen Nadeln; es ist mit der Jodverbindung isomorph und ihr in allen Beziehungen sehr ähnlich, doch flüchtiger und defshalb stärker riechend. Wird ein Zinkstreifen in die Lösung eines Stannäthyl-Salzes (am besten in die des Chlor-Stannäthyls) eingetaucht, so bilden sich an ihm bald Tropfen von *Stannäthyl* SnC_4H_5; dieses ist eine dicke schwere ölige, gelbe oder bräunlich-gelbe, aufserordentlich stechend riechende Flüssigkeit, unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol und in Aether, kommt bei etwa 150° ins Sieden und zersetzt sich dabei unter Abscheidung von metallischem Zinn und Ueberdestilliren einer farblosen, eigenthümlich riechenden, viel Zinn enthaltenden Flüssigkeit, die keine Neigung zeigt, sich mit Jod oder Brom zu verbinden; das Stannäthyl oxydirt sich an der Luft rasch zu Stannäthyl-Oxyd, bildet mit Jod, Chlor und Brom oder den Wasserstoffverbindungen derselben sogleich Jod-, Chlor- oder Brom-Stannäthyl (letzteres, SnC_4H_5Br bildet Krystalle, die dann der Chlor- und der Jodverbindung ganz ähnlich sind).

In entsprechender Weise bilden sich *Stannmethyl* und *Stannamyl*, wenn Jodmethyl oder Jodamyl in Berührung mit Zinn der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt wird; ihre Salze sind mit denen des Stannäthyls isomorph, die Untersuchung derselben durch Frankland ist indefs noch nicht vollendet.

Werden Jodmethyl und Zink in einer zugeschmolzenen Röhre anhaltend auf etwa 150° erhitzt, so löst sich das Zink und es bilden sich ein gasförmiger Körper, eine Masse weifser Krystalle und eine farblose Flüssigkeit; es bilden sich nämlich einerseits Jodzink und Methyl ($C_2H_3J + Zn = ZnJ + C_2H_3$), andererseits Jodzink und *Zinkmethyl* ($C_2H_3J + 2\,Zn = ZnJ + ZnC_2H_3$). Das beim Oeffnen der Röhre entweichende Methylgas war durch Beimischung der Dämpfe von Zinkmethyl unerträglich riechend, und brannte in Berührung mit Sauerstoff mit grünlich-blauer Flamme und

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

Entwickelung dichter weifser Dämpfe. Das bei dem Oeffnen der Röhre unter schwefelkaliumhaltigem Wasser entwichene und längere Zeit mit der Sperrflüssigkeit in Berührung gelassene Gas erwies sich als bestehend aus nahezu gleichen Volumen Methyl C_2H_3 und Methylwasserstoff C_2H_4, welcher letztere durch Zersetzung des Dampfs vom Zinkmethyl durch Wasser entstanden war ($ZnC_2H_3 + HO = C_2H_4 + ZnO$); als nach der Entwickelung dieses Gasgemenges kaltes Wasser zu dem rückständigen Inhalt der Röhre gesetzt wurde, trat zuerst heftige Einwirkung ein und eine mehrere Fufs hohe Flammensäule erhob sich von der Mündung der Röhre, und das bei der späteren ruhigeren Einwirkung sich entwickelnde Gas erwies sich als reiner Methylwasserstoff, entstanden durch die Einwirkung des Wassers auf das Zinkmethyl, mit welchem der krystallinische Rückstand von Jodzink gesättigt war. — Zur Reindarstellung des Zinkmethyls ZnC_2H_3 wurde der Inhalt einer anderen Zersetzungsröhre, nach dem Herauslassen des in ihr enthaltenen Gases, bei gelinder Wärme in einer Atmosphäre von trockenem Wasserstoffgas der Destillation unterworfen, und der Apparat in besonderer Art so eingerichtet, dafs das flüssige Destillat in Glaskugeln, die in Haarröhrchen endigten, eingefüllt werden konnte, ohne mit der Luft in Berührung zu kommen. Das so erhaltene Zinkmethyl ist eine farblose, sehr leicht bewegliche, sehr flüchtige Flüssigkeit, die das Licht sehr stark bricht und eigenthümlich durchdringend und unerträglich riecht; es vereinigt sich direct mit Sauerstoff, Chlor, Jod u. a. und bildet Verbindungen, die nicht sehr beständig sind; in Berührung mit atmosphärischer Luft entzündet es sich sogleich, brennt mit grünlich-blauer Flamme und bildet weifse Wolken von Zinkoxyd; mit Sauerstoffgas in Berührung brennt es mit Explosion; in kleiner Menge entzündlichen Gasen beigemischt theilt es diesen die Eigenschaft mit, sich in Sauerstoffgas von selbst zu entzünden; mit Wasser zersetzt es sich mit explosionsartiger Heftigkeit und Ent-

Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

wickelung von Hitze und Licht, bei Verhütung stärkerer Temperaturerhöhung bilden sich nur Zinkoxyd und Methylwasserstoff.

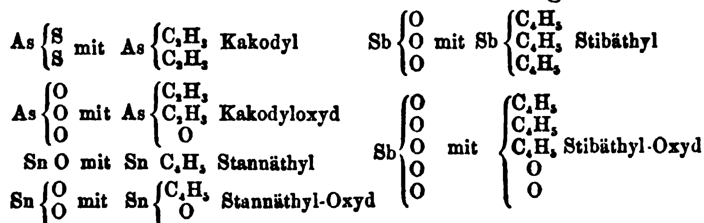
Das *Zinkäthyl* bildet sich unter denselben Umständen, wie das Zinkmethyl, bei Anwendung von Jodäthyl an der Stelle von Jodmethyl. Es ist eine farblose, das Licht stark brechende, eigenthümlich riechende Flüssigkeit, weniger flüchtig als Zinkmethyl, weniger leicht rein darzustellen, da es eine kleine Quantität Aethylgas gelöst zurückhält, und mit schwächeren Affinitäten begabt (an der Luft entzündet es sich nur beim Einwirken derselben auf gröſsere Mengen). Bei langsamer Absorption des Sauerstoffs bildet es ein weiſses amorphes Oxyd; es verbindet sich auch direct mit Chlor, Brom und Jod; durch Wasser wird es sogleich zu Zinkoxyd und Aethylwasserstoff zersetzt.

Zinkamyl bildet sich aus Jodamyl und Zink bei 180°; es ist eine farblose durchsichtige Flüssigkeit, die an der Luft raucht ohne sich von selbst zu entzünden, und durch Wasser zu Zinkoxyd und Amylwasserstoff zersetzt wird.

Wird Jodmethyl mit metallischem Quecksilber der Einwirkung des Sonnenlichts ausgesetzt, so färbt es sich durch ausgeschiedenes Jod roth; nach einigen Stunden verschwindet diese Färbung und etwas gelbes Jodquecksilber scheidet sich ab. Nach mehrtägiger Einwirkung zeigt sich das Volum des Quecksilbers vermindert und weiſse Krystalle beginnen sich abzuscheiden, und nach etwa einer Woche wird die Flüssigkeit zu einer farblosen krystallinischen Masse, aus welcher mittelst Aether *Jod-Quecksilbermethyl* ausgezogen werden kann; während der Bildung der krystallinischen Verbindung wird nur sehr wenig Gas entwickelt. Die ätherische Lösung gesteht beim freiwilligen Verdunsten zu einer Masse kleiner farbloser krystallinischer Blättchen von Jod-Quecksilbermethyl $Hg_2C_2H_3J$, welches in Wasser unlöslich, in Alkohol ziemlich löslich, in Aether und in Jodmethyl leicht löslich ist; es ist bei gewöhnlicher Temperatur nur wenig flüchtig und stöſst einen schwachen

aber eigenthümlich unangenehmen Geruch aus, welcher eingeathmet lange einen ekelerregenden Geschmack hinterläfst; bei 100° einem Luftstrom ausgesetzt verschwindet es schnell; bei 143° schmilzt es und sublimirt es ohne Zersetzung zu glänzenden dünnen krystallinischen Blättchen. Durch fixe Alkalien und Ammoniak wird es zu Quecksilbermethyl-Oxyd, welches sich im Ueberschufs jener Reagentien löst; aus den Lösungen fällt Schwefelammonium Schwefel-Quecksilbermethyl als schwach gelblichen, unerträglich riechenden flockigen Niederschlag. — Eine entsprechende, Amyl enthaltende Verbindung wird, obwohl schwierig, unter ähnlichen Umständen erhalten; eine entsprechende Aethylverbindung liefs sich nicht darstellen (1). Verbindungen von Alkoholradicalen mit Metallen.

F r a n k l a n d theilt weiter mit, dafs nach einigen vorläufigen Versuchen mit andern Metallen die meisten von ihnen fähig sind, mit Methyl, Aethyl und Amyl Verbindungen zu geben, und er nennt als solche, die unter dem Einflufs des Lichts vorzugsweise leicht solche Verbindungen eingehen, Arsen, Antimon, Chrom, Eisen, Mangan und Cadmium. — Er erörtert ferner ausführlich, welche rationelle Constitution man solchen Verbindungen aus Metallen und Alkoholradicalen beizulegen habe, und spricht sich für die Ansicht aus, sie seien unorganischen Verbindungen (Oxyden, Schwefel- oder Jodmetallen) vergleichbar, in welchen der electronegative Bestandtheil ganz oder theilweise durch ein Radical ersetzt sei. Er vergleicht z. B.:



$As\begin{cases}S\\S\end{cases}$ mit $As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\end{cases}$ Kakodyl

$As\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}$ mit $As\begin{cases}C_2H_3\\C_2H_3\\O\end{cases}$ Kakodyloxyd

$Sn\,O$ mit $Sn\,C_4H_5$ Stannäthyl

$Sn\begin{cases}O\\O\end{cases}$ mit $Sn\begin{cases}C_4H_5\\O\end{cases}$ Stannäthyl-Oxyd

$Sb\begin{cases}O\\O\\O\end{cases}$ mit $Sb\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\end{cases}$ Stibäthyl

$Sb\begin{cases}O\\O\\O\\O\\O\end{cases}$ mit $\begin{cases}C_4H_5\\C_4H_5\\C_4H_5\\O\\O\end{cases}$ Stibäthyl-Oxyd

Er schlägt eine auf diese Betrachtungsweise gegründete Nomenclatur dieser Verbindungen vor.

(1) Ueber die Einwirkung von Sonnenlicht auf Jodäthyl bei Gegenwart von Quecksilber vgl. Jahresber. f. 1850, 460.

Stannäthyl.

Ohne mit Frankland's Resultaten über das Stannäthyl bekannt zu sein, aber den früheren Angaben desselben über die Einwirkung der Metalle auf die Verbindungen von Jod und Alkoholradicalen folgend, haben auch Cahours und Riche (1) verschiedene Verbindungen des *Stannäthyls* (2) untersucht. Wird Jodäthyl mit Zinnfeile in Glasröhren eingeschmolzen anhaltend auf 160 bis 180° erhitzt, so nimmt das Volum der Flüssigkeit allmälig ab und nach 20 bis 24 Stunden gesteht die Flüssigkeit beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse, die ein Gemenge von unverändertem Zinn, gelbem und rothem Jodzinn und einem Körper ist, welcher mittelst starken Weingeists ausgezogen werden kann und beim freiwilligen Verdunsten dieser Lösung sich in langen, glänzenden, stark riechenden Nadeln ausscheidet; die Nadeln sind oberflächlich, namentlich nach Einwirkung von Sonnenlicht, gelblich, durch Auspressen zwischen Fliefspapier erhält man sie farblos und fast ganz geruchlos. Sie sind *Jod-Stannäthyl* SnC_4H_5J; dieses schmilzt bei 38° zu einem farblosen Oel und sublimirt stärker erhitzt, unter Bildung farbloser Dämpfe, gröfstentheils unzersetzt zu langen farblosen Nadeln; es löst sich nur wenig in Wasser und schmilzt bei dem Erwärmen mit diesem zu einem schweren farblosen, sich allmälig lösenden Oel; in Weingeist löst es sich reichlicher, und noch leichter in Aether. Seine Lösung verhält sich zu Metallsalzen wie die Lösung eines Jodmetalls. Durch genaue Zersetzung desselben mittelst salpeters. Silberoxyds und Eindampfen der vom Jodsilber getrennten Flüssigkeit erhält man weifses krystallinisches *salpeters. Stannäthyl-Oxyd* SnC_4H_5O, NO_5; durch Anwendung von schwefels. Silberoxyd in derselben Weise *schwefels. Stannäthyl-Oxyd* SnC_4H_5O, SO_3 in kleinen perlmutterartigen Schuppen. Aus den Lösungen dieser Salze fällt

(1) Compt. rend. XXXV, 91; Instit. 1852, 229; Arch. ph. nat. XX, 314; J. pr. Chem. LVII, 149; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 333; Pharm. Centr. 1852, 606. — (2) Vgl. S. 570 und 584.

Ammoniak *Stannäthyl-Oxyd* SnC_4H_5O als weifsen schweren amorphen Niederschlag, der mit Salpetersäure oder Schwefelsäure die vorhergehenden Salze, auch mit Essigsäure eine lösliche krystallisirbare Verbindung bildet; in Salzsäure löst sich derselbe unter Bildung von *Chlor-Stannäthyl* SnC_4H_5Cl, welches aus der concentrirten Lösung in schönen weifsen Nadeln krystallisirt. — Cahours betrachtet das Stannäthyl als den Aetherarten vergleichbar, die ein salzbildendes Element in sich enthalten; als Jodäthyl, in welchem das Jod durch Zinn vertreten sei. Der electropositivere Character des Zinns sei die Ursache, dafs das Stannäthyl selbst sich mit electronegativeren Substanzen vereinigen könne (vgl. S. 589). Stannäthyl.

Aus Jodmethyl erhielt Cahours in gleicher Weise, doch weniger leicht, *Jod-Stannmethyl* SnC_2H_3J; Jodamyl zeigte selbst bei 10- bis 12tägiger Einwirkung auf Zinn keine merkbare Veränderung.

Unabhängig von Frankland und von Cahours und Riche hat auch Löwig (1) das Stannäthyl und aufserdem noch mehrere aus Zinn und Aethyl bestehende Radicale dargestellt, die er allgemein als *Zinnäthyle* bezeichnet. Es bilden sich diese bei der Einwirkung des Jodäthyls auf eine Legirung von Zinn mit Kalium oder Natrium, und die Natur der entstehenden Radicale wechselt je nach dem Mengenverhältnifs zwischen Jodäthyl und der Legirung, nach dem Zusammensetzungsverhältnifs der Legirung selbst, und nach der Menge Quarzsand, die der Legirung zur Mäfsigung der Einwirkung zugesetzt wird. Zinnäthyle.

Die Anwendung von Zinnnatrium ist der von Zinnkalium vorzuziehen, weil ersteres leichter darstellbar (2)

(1) Mittheil. d. naturforsch. Gesellsch. in Zürich, October 1852; J. pr. Chem. LVII, 385; Pharm. Centr. 1852, 849. 865. 889; Chem. Gaz. 1853, 101. 126. 149. 170; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 308; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 343; J. pharm. [3] XXIII, 234; Arch. ph. nat. XXI, 319. — (2) Zur Darstellung von Zinnnatrium wird das mit Steinöl noch befeuchtete Natrium dem in einem irdenen Tiegel geschmol-

Zinnäthyle. und zu pulvern ist und sich beim Reiben nicht entzündet. In Glaskölbchen von 3 bis 4 Unzen Inhalt bringt man rasch ein Gemenge von etwa 1 Loth der gepulverten Legirung und 1 bis 1½ Loth Quarzsand, dann unter Umschütteln so viel Jodäthyl, dafs ein dicker Brei entsteht; es wird schnell eine Destillationsröhre aufgesetzt, und durch die bei der Einwirkung frei werdende Wärme destillirt das überschüssige Jodäthyl ab, worauf der Kolben noch warm luftdicht verschlossen wird; nach dem Erkalten wiederholt man in derselben Weise die Behandlung mit Jodäthyl, bis eine Probe des Inhalts mit Wasser nicht mehr Wasserstoff entwickelt. Die so zuletzt erhaltene staubig-trockene, gelbliche, unerträglich riechende Masse aus mehreren Kolben wird in eine mit Aether (4½ bis 5 Pfund auf den Inhalt von 16 Kolben) gefüllte Flasche gebracht und damit 1 bis 2 Stunden unter öfterem Umschütteln stehen gelassen; die dunkel-gelbbraune ätherische Lösung wird in eine mit Kohlensäure gefüllte Flasche gegossen und darin ½ bis 1 Stunde gelassen, wo sich, besonders wenn noch etwas Luft in der Flasche enthalten war, ein brauner, an der Luft zu einer weifsen geruchlosen Masse eintrocknender Körper ausscheidet. — Die ätherische Lösung enthält nun 5 bis 6 organische Radicale und eine Anzahl Jodverbindungen (letztere in gröfserer Menge, wenn das Zinnnatrium vollständig zersetzt wurde). Die Radicale lösen sich in Weingeist nicht oder nur schwierig, die Jodverbin-

zenen Zinn bei möglichster Abhaltung der Luft in kleinen Portionen zugesetzt; beim Umrühren mit einem eisernen Stabe findet die Vereinigung sogleich und ohne Feuererscheinung statt; nach dem Eintragen der ganzen Menge des Natriums (die Operation ist möglichst schnell zu beenden) schliefst man Tiegel und Ofen und läfst langsam erkalten. Eine Legirung aus 1 Th. Natrium auf 3 bis 4 Th. Zinn dehnt sich beim Erstarren aus und zersprengt den Tiegel, eine Legirung aus 1 Natrium auf 6 Zinn nicht. Letztere Legirung, deren Anwendung in dem oben Angegebenen vorausgesetzt ist, ist krystallinisch und silberweifs, und läfst sich in dicken Stücken mit Quarzsand bedeckt in einem verschlossenen Glase lange aufbewahren.

dungen selbst in wasserhaltigem Weingeist leicht. Die ätherische Lösung der ersteren fällt aus einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpeters. Silberoxyd sogleich schwarzes metallisches Silber, die letzteren Jodsilber. Die Radicale sind bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssig; sie sind unlöslich in Wasser und adhäriren demselben nicht; sie riechen schwach, an faulende Früchte erinnernd, und theilen den Fingern den Geruch des Zinns auffallend stark mit; sie schmecken scharf brennend; sie rauchen nicht und entzünden sich nicht an der Luft; angezündet verbrennen sie mit leuchtender Flamme, Funkensprühen und Verbreitung eines weifsen Rauchs von Zinnoxyd. Die Radicale oxydiren sich beim freiwilligen Verdunsten ihrer ätherischen Lösung an der Luft theils zu weifsen amorphen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Pulvern (diese Oxyde werden aus ihren Salzen durch Ammoniak gefällt, sind fast geruchlos und geben krystallisirbare Sauerstoff- und Haloïdsalze), theils zu syrupdicken, nach einiger Zeit krystallisirenden, in Wasser schwer, in Weingeist leicht und auch in Aether löslichen Massen (diese Oxyde scheiden das Ammoniak aus seinen Salzen aus, riechen intensiv und dem Senföl ähnlich, und bilden flüssige Haloïdverbindungen). Alle Radicale entzünden sich, mit etwas rauchender Salpetersäure übergossen, unter Explosion, mit verdünnter Salpetersäure bilden sie unter Entwickelung von Stickoxydgas salpeters. Salze. Mit Chlor und Brom vereinigen sie sich unter momentaner Entzündung; mit Wasserstoffsäuren bilden sie unter Wasserstoffentwickelung Haloïdsalze. Beim Glühen dieser Radicale verflüchtigen sich zinnhaltige Verbindungen; durch Abdampfen mit Salpetersäure und Glühen läfst sich nur sehr schwierig der Zinngehalt vollständig in Zinnoxyd verwandeln, am sichersten liefs er sich aus dem Rückstand nach der Verbrennung mit Kupferoxyd bestimmen. Zinnäthyle.

Die ätherische Lösung der Radicale und Jodverbindungen wurde mit $^1/_{10}$ bis $^1/_{12}$ wasserfreiem Weingeist ver-

Zinnäthyle. mischt und der Aether auf dem Wasserbade abdestillirt. In der Retorte blieb eine dunkle terpentinartige Masse *A*; die davon noch heifs in ein mit Kohlensäure gefülltes Gefäfs abgegossene weingeistige Lösung schied hier bei 24 stündigem ruhigem Stehen ein gelb gefärbtes Oel *B* aus; aus der hiervon getrennten Flüssigkeit fällte Wasser (tropfenweise zugesetzt, bis eine Probe aus einer mit Weingeist versetzten Lösung von salpeters. Silberoxyd nicht mehr metallisches Silber sondern reines Jodsilber fällte) eine fast farblose ölartige Flüssigkeit *C*, und in Lösung *D* blieben die vorhandenen Jodverbindungen. — Die Masse *A* löste sich selbst in kochendem Weingeist nur wenig und schied sich beim Erkalten wieder vollständig ab. Bei Zusatz kleiner Mengen Weingeist zu der dunkelrothen ätherischen Lösung wurde diese unter Ausfällung einer fast schwarzen schmierigen Masse entfärbt, die wahrscheinlich ein Radical $Sn_6(C_4H_5)_4$ enthielt (bei freiwilligem Verdunsten der ätherischen Lösung schied sich das Oxyd dieses Radicals $Sn_6(C_4H_5)_4O$ als weifses, zu einer zusammenhängenden Masse eintrocknendes Pulver aus, aus welchem sich auch eine entsprechende Chlorverbindung darstellen liefs; Löwig erhielt zu wenig von diesen Substanzen, um die Formeln definitiv feststellen zu können). Die auf diese Art entfärbte ätherische Lösung hinterliefs, bei abgehaltener Luft verdunstet, eine fast farblose dicköligе Flüssigkeit von 1,654 spec. Gew., die sich in Aether leicht löste und durch Zusatz von viel Weingeist allmälig aber nicht vollständig gefällt wurde; das so Gefällte war *Stannäthyl* $Sn(C_4H_5)$. — Das gelbe Oel *B* schied sich nach einiger Zeit in zwei Schichten, deren untere gröfstentheils aus Stannäthyl bestand. Die obere grünlichgelbe, dicköligе Schichte wurde in Aether gelöst mit concentrirtem Kali geschüttelt, wo sich eine dicke schwachgefärbte Masse ausschied, welche Stannäthyl und *Acetstannäthyl* $Sn_4(C_4H_5)_3$ enthielt (nach dem Umwandeln derselben in Jodverbindungen und Lösen derselben in Weingeist krystallisirte beim freiwilligen Verdunsten zuerst das

Jod-Acetstannäthyl, dann das Jod-Stannäthyl), und die ätherische Lösung enthielt dann noch dieselben beiden Radicale, die beim Verdunsten derselben als farblose ölige Flüssigkeit zurückblieben. — Die verschiedenen Portionen der Flüssigkeit *C* waren um so dünnflüssiger und flüchtiger, um je später sie bei dem tropfenweisen Zusatz von Wasser sich ausschieden. Die zuerst sich ausscheidenden Portionen bestanden gröfstentheils aus Stannäthyl; die später sich ausscheidenden gaben syrupdicke, furchtbar riechende Jodverbindungen, in denen sich nach längerem Stehen rhombische, nach dem Umkrystallisiren aus Aether fast geruchlose Tafeln der Jodverbindung von *Elaylstannäthyl* $Sn_4(C_4H_5)_4$ ausschieden. Die von diesen Krystallen getrennte, stark senfölartig riechende, syrupdicke Flüssigkeit enthielt mehrere flüchtige Jodverbindungen, deren Trennung durch fractionirte Destillation mit Wasser nicht genügend gelang. Die bei der Destillation zuerst übergehende dünnflüssigere Portion wurde mittelst frisch gefällten Silberoxyds zersetzt, und die vom Jodsilber abfiltrirte stark alkalisch reagirende weingeistige Flüssigkeit verdunstet, wo sie neben wenigen drusenförmigen viele säulenförmige Krystalle hinterliefs, deren Lösung in Weingeist nach genauem Neutralisiren mit Schwefelsäure beim freiwilligen Verdunsten glänzende luftbeständige, in Weingeist leicht lösliche, säulenförmige Krystalle eines schwefels. Salzes gab, dessen Radical $Sn_2(C_4H_5)_3$ Löwig als *Methstannäthyl* bezeichnet. Die bei der Destillation später übergehende dickflüssigere Portion gab in derselben Weise mittelst Silberoxyds zersetzt neben wenigen säulenförmigen viele drusenförmige Krystalle, und diese gaben mit Schwefelsäure verbunden kleine spiefsige, an der Luft bald undurchsichtig werdende, in Weingeist schwerer lösliche Krystalle eines schwefels. Salzes, dessen Radical $Sn_4(C_4H_5)_5$ Löwig *Aethstannäthyl* nennt. — Die Lösung *D* enthielt die vorhandenen Jodverbindungen. Wurde die Legirung aus 1 Th. Natrium auf 6 Th. Zinn mit einem gleichen Gewicht Sand gemischt und im Ueberschufs an-

Zinnäthyle.

Zinnäthyle. gewendet, so bildeten sich keine Jodverbindungen, sondern nur die Radicale; wurden Legirungen mit gröfserem Natriumgehalt und überschüssiges Jodäthyl angewendet, so bildeten sich stets auch Jodverbindungen. Letztere waren theils krystallisirbar und im reinen Zustand nach längerem Verweilen an der Luft fast geruchlos, theils flüssig und heftig riechend. Die ersteren bildeten sich manchmal so reichlich, dafs sie sich zum Theil nach dem Abdestilliren des Aethers aus der mit Weingeist versetzten ätherischen Lösung (S. 579 f.) krystallinisch ausschieden und den Radicalen beimengten, von welchen sie sich durch ihre Löslichkeit in kaltem Weingeist trennen liefsen. Meistens indefs blieben sie gelöst und waren sie dann in der Flüssigkeit *D* enthalten. Bei dem freiwilligen Verdunsten dieser Flüssigkeit schieden sich manchmal zuerst kleine harte, in Weingeist schwer lösliche und aus der Lösung in siedendem Weingeist tafelförmig anschiefsende Krystalle einer Jodverbindung aus, deren Radical $Sn_2(C_4H_5)_2$ Löwig *Metylenstannäthyl* nennt; später bildete sich gewöhnlich eine reichliche Krystallisation sternförmig gruppirter Nadeln von Jod-Acetstannäthyl, und die davon getrennte Flüssigkeit hinterliefs beim vollständigen Verdunsten eine flüssige Masse, die noch die Jodverbindungen von Elaylstannäthyl, Methstannäthyl, Aethstannäthyl und Stannäthyl enthielt.

Löwig theilt noch folgende Methoden mit, Verbindungen dieser verschiedenen Radicale leichter und reiner darzustellen. — *Erste Methode.* Der nach S. 578 dargestellten ätherischen Lösung der Producte von der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium wird Jod zugesetzt, so lange dieses unter Verschwinden seiner Farbe aufgenommen wird; aus der mit Weingeist vermischten Flüssigkeit wird der Aether vollständig abdestillirt; die Jodverbindungen werden mittelst frisch gefällten, mit Weingeist ausgewaschenen Silberoxyds in Oxyde verwandelt. In weingeistiger Lösung bleiben hierbei die Oxyde von Methstannäthyl und Aethstannäthyl; die in Weingeist unlöslichen Oxyde der

anderen Radicale schlagen sich mit dem Jodsilber nieder. Zinnäthyle.
Das weingeistige Filtrat wird mittelst Schwefelsäure, die mit Weingeist verdünnt ist, genau neutralisirt, und die bei freiwilligem Verdunsten auskrystallisirenden schwefels. Salze von Methstannäthyl und Aethstannäthyl werden durch Umkrystallisiren von einander getrennt; die Lösungen dieser Salze in Weingeist geben nach dem Zersetzen mittelst Barytwasser Lösungen der reinen Oxyde. Der Filterrückstand, welcher neben dem überschüssig angewendeten Silberoxyd Jodsilber und unlösliche Oxyde von Radicalen enthält, wird mit Weingeist angerührt und mit einem schwachen Ueberschufs von starker, mit Weingeist vermischter Salzsäure versetzt; die weingeistige Lösung der Chlorverbindungen der Radicale scheidet beim freiwilligen Verdunsten nach einander Chlor-Metylenstannäthyl, Chlor-Acetstannäthyl und Chlor-Elaylstannäthyl aus, aus welchen durch Ammoniak (nicht durch Kali) die reinen Oxyde abgeschieden werden können. — Oder man fällt aus der weingeistigen Lösung sämmtlicher Jodverbindungen durch concentrirtes Ammoniak alle Oxyde, aufser die von Methstannäthyl und Aethstannäthyl; das Filtrat enthält die Jodverbindungen dieser beiden Radicale, die man durch Mischen der weingeistigen Flüssigkeit mit Wasser und Schütteln mit Aether in ätherische Lösung bringt, und darin mittelst Silberoxyd zersetzt und dann trennt; den weifsen Filterrückstand löst man nach dem Waschen mit Weingeist in (mit Weingeist versetzter) Salzsäure oder anderer Säure, und gewinnt die einzelnen entstehenden Salze durch fractionirte Krystallisation. — *Zweite Methode.* Die ätherische Lösung der Radicale und der Jodverbindungen wird bis zur beginnenden Ausscheidung der Radicale mit Weingeist vermischt und dann mit Lösung von salpeters. Silberoxyd (die mit Weingeist vermischt ist) versetzt, so lange noch durch letzteres eine Fällung hervorgebracht wird. Wenn der Aether an einem mäfsig warmen Orte sich vollständig verflüchtigt hat (wo sich die salpeters. Salze einiger Ra-

Zinnäthyle. dicale wieder lösen), filtrirt man, dampft das Filtrat auf dem Wasserbad langsam zur Trockne ein und behandelt den Rückstand mit Aether; der Aether läfst kleine weifse Krystalle ungelöst, deren Lösung in wasserhaltigem Weingeist bei langsamem Verdunsten erst Krystalle von salpeters. Acetstannäthyl-Oxyd, dann von salpeters. Stannäthyl-Oxyd giebt; die ätherische Lösung hinterläfst beim Verdunsten eine krystallinische Masse (ein Gemenge von salpeters. Elaylstannäthyl-Oxyd, salpeters. Acetstannäthyl-Oxyd und wenig salpeters. Stannäthyl-Oxyd) und eine ölige Flüssigkeit, die nach dem Erkalten durchsichtig fest wird (sie besteht aus salpeters. Methstannäthyl-Oxyd und salpeters. Aethstannäthyl-Oxyd; wird sie in wasserfreiem Weingeist gelöst und mit kohlens. Baryt digerirt, so bleiben die Basen in Lösung und können durch Verdunsten derselben in Krystallen erhalten werden). — *Dritte Methode*. Die ätherische Lösung der Radicale und Jodverbindungen wird mit Weingeist gemischt in einem weiten Glase der freiwilligen Verdunstung überlassen; die Radicale oxydiren sich langsam und die in Weingeist unlöslichen Oxyde scheiden sich als weifses Pulver aus, während die Jodverbindungen und die Oxyde von Methstannäthyl und Aethstannäthyl gelöst bleiben. Die ausgeschiedenen Oxyde werden in Chlorverbindungen umgewandelt und diese durch Krystallisation getrennt; die Trennung der gelöst bleibenden Verbindungen versucht man nach dem im Vorhergehenden Angegebenen.

Die specielleren Resultate Löwig's sind folgende.

Stannäthyl (1) $Sn(C_4H_5)$ ist eine dickölige, im reinen Zustand wahrscheinlich farblose Flüssigkeit von 1,558 spec. Gew. bei 15°, die bei — 12° noch nicht fest wird. — Stannäthyl-Oxyd $Sn(C_4H_5)O$ scheidet sich bei dem Verdunsten der ätherischen Lösung des Stannäthyls an der Luft als weifses, geschmack- und geruchloses Pulver aus, ist nicht flüchtig, und entzündet sich beim Erhitzen an der Luft. Aus seinen Verbindungen wird es durch Ammoniak

(1) Vgl. S. 570 und 576.

gefällt, ebenso durch Kali, welches im Ueberschufs angewendet es wieder löst. Die Salze des Stannäthyloxyds sind krystallisirbar und geruchlos, schwer löslich in Aether, löslich in Weingeist und in Wasser. $Sn(C_4H_5)O, NO_5$ bildet ziemlich grofse Krystalle, die beim Erhitzen schmelzen und unter schwachem Verpuffen abbrennen; $Sn(C_4H_5)O, SO_3$ wurde gleichfalls krystallisirt erhalten. — Die Haloïdsalze des Stannäthyls krystallisiren in langen, farblosen oder silberweifsen Nadeln; sie sind schwerlöslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist und in Aether. $Sn(C_4H_5)J$ schmilzt auf dem Wasserbad zu einer farblosen öligen Flüssigkeit; bei langsamem Erhitzen sublimirt es zu Nadeln. $Sn(C_4H_5)Cl$ schmilzt schon etwas über 30° und erstarrt bei raschem Abkühlen zu einer amorphen Masse; es sublimirt noch unter seinem Schmelzpunkt. Zinnäthyle.

Das mit dem Stannäthyl polymere *Metylenstannäthyl* $Sn_2(C_4H_5)_2$ fand sich unter den Producten der Einwirkung des Jodäthyls auf Zinnnatrium nie als freies Radical, sondern nur in Verbindung mit Jod (S. 582). Sein Oxyd wird aus seinen Salzen durch Ammoniak gefällt; es gleicht ganz dem Stannäthyl-Oxyd. $Sn_2(C_4H_5)_2J$ ist in Weingeist schwer löslich; ebenso $Sn_2(C_4H_5)_2Cl$, das sich aus der Lösung in heifsem Weingeist in glänzend weifsen Blättchen ausscheidet.

Mit den vorhergehenden Radicalen ist auch das *Elaylstannäthyl* $Sn_4(C_4H_5)_4$ polymer. Bei der fractionirten Fällung der Flüssigkeit *C* (S. 580) wurde einmal eine Portion erhalten, die wesentlich aus Elaylstannäthyl bestand; sie war ein farbloses Oel von 1,410 spec. Gew. — Das Elaylstannäthyl-Oxyd ist ein weifses amorphes Pulver; es wird aus seinen Verbindungen durch Ammoniak und durch Kali gefällt, und durch einen Ueberschufs des letzteren gelöst. Es ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in siedendem Weingeist, reichlicher in Aether; aus den Lösungen scheidet es sich als amorphes Pulver ab. Seine Salze sind farblos, in Weingeist und in Aether löslich, und werden aus

Zinnäthyle. der ersteren Lösung durch Zusatz von vielem Wasser gefällt (Unterschied von den Salzen des Stannäthyl-Oxyds); sie fühlen sich im trockenen Zustande fettig und campherartig an, und riechen schwach und eigenthümlich. $Sn_4(C_4H_5)_4O$, NO_5 wird erhalten, indem man die bei Fällung der Flüssigkeit *C* (S. 580) zuletzt niederfallenden Portionen in einer Mischung von Weingeist und Aether löst, die Lösung mit der genau nothwendigen Menge salpeters. Silberoxyds versetzt, die vom Silberniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit in gelinder Wärme verdunstet, und die in dem öligen Rückstand nach einiger Zeit sich bildenden Krystalle mit Aether behandelt, wo sie sich theilweise lösen; die aus der ätherischen Lösung zuletzt sich abscheidenden Krystalle sind reines salpeters. Elaylstannäthyl-Oxyd. — Die Haloïdverbindungen des Elaylstannäthyls lösen sich nicht in Wasser, leicht in Weingeist und namentlich in Aether. $Sn_4(C_4H_5)_4J$ krystallisirt gewöhnlich in rhombischen Tafeln (S. 581), manchmal auch in schuppigen und in nadelförmigen Krystallen; die Brom- und die Chlorverbindung sind ähnlich; sie krystallisiren aus der weingeistig-ätherischen Lösung der Verbindungen, in welche man die in der Flüssigkeit *C* (S. 580) enthaltenen Radicale überführt, zuletzt heraus.

Acetstannäthyl $Sn_4(C_4H_5)_3$ (vgl. S. 580) bildet hauptsächlich die zuerst niederfallenden Portionen des Radicalgemenges *C* (S. 580); im reineren Zustande wurde es nicht erhalten. — Sein Oxyd wird auch aus der Jodverbindung durch Ammoniak als ein weifses amorphes Pulver abgeschieden, welches in wässerigem Kali löslich ist und sich dem Elaylstannäthyl-Oxyd am ähnlichsten verhält. Seine Salze sind in Wasser nur sehr wenig, leichter in Weingeist löslich. $Sn_4(C_4H_5)_3O$, NO_5 (kleine, glänzende, ziemlich harte, beim Erhitzen ohne Verpuffung abbrennende Krystalle) löst sich auch etwas in Aether. — $Sn_4(C_4H_5)_3J$ und $Sn_4(C_4H_5)_3Br$ krystallisiren in Nadeln; ersteres ist

unlöslich in Wasser, leicht löslich in Weingeist und in Aether, fast geruchlos. Zinnäthyle.

Methstannäthyl $Sn_2(C_4H_5)_3$ bildet zusammen mit Aethstannäthyl den Hauptbestandtheil der zuletzt niederfallenden Portionen des Radicalgemenges *C* (S. 580). Sein Oxyd wird erhalten durch Zersetzung des in Weingeist gelösten schwefels. Salzes (S. 581) mittelst Barytwasser, Verdunsten zur Trockne (bei etwa 80°), Schütteln des Rückstands mit wasserfreiem Weingeist, Verdunsten des Filtrats unter einer Glocke über Schwefelsäure. Es bilden sich schöne durchsichtige säulenförmige Krystalle, die das Oxydhydrat, wahrscheinlich noch mit Krystallwasser, sind; sie schmelzen schon unter 100° zu einer öligen Flüssigkeit und verflüchtigen sich allmälig, doch sehr langsam (an einem mit Salzsäure befeuchteten, über die geschmolzene Masse gehaltenen Glasstab bilden sich weifse Nebel); unter einer Glocke über Schwefelsäure nehmen sie, ohne undurchsichtig zu werden, fortwährend an Gewicht ab; sie sind schwer löslich in Wasser, ziemlich leicht löslich in wasserhaltigem Weingeist und in Aether. Diese Base scheidet das Ammoniak, die Magnesia und alle Oxyde schwerer Metalle aus ihren Salzen ab, bläut geröthetes Lackmuspapier, schmeckt ätzend, penetrant und nachhaltig; sie absorbirt an der Luft rasch Kohlensäure, die ihr durch Aetzkalk wieder entzogen werden kann. Ihre Salze lösen sich alle in Weingeist und auch in Aether, und sind, mit Ausnahme des salpeters. Salzes, krystallisirbar. $Sn_2(C_4H_5)_3O, SO_3$ (dargestellt wie S. 581 angegeben) krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in schönen luftbeständigen, in Wasser sehr schwer löslichen, säulenförmigen Krystallen. $Sn_2(C_4H_5)_3O, NO_5$ ist ein farbloser firnifsartiger, in Weingeist und in Aether leicht löslicher, beim Erhitzen ohne Verpuffung mit matter Lichtentwickelung abbrennender Körper. Setzt man Jod oder Brom zu der weingeistigen Lösung des Methstannäthyl-Oxyds, so lange die Farbe verschwindet, so scheiden sich kleine glänzende Krystalle von jods. oder

Zinnäthyle. broms. Methstannäthyl - Oxyd aus, die beim Erhitzen schwach verpuffen, und in Lösung bleibt Jod- oder Brom-Methstannäthyl. — Die Haloïdverbindungen des Methstannäthyls sind dünne, wasserhelle, das Licht stark brechende Flüssigkeiten von durchdringendem, Augen und Nase heftig reizendem Geruch nach Senföl; sie mischen sich in allen Verhältnissen mit Weingeist und mit Aether. $Sn_2(C_4H_5)_3J$ hat 1,850 spec. Gew., siedet erst bei 180 bis 200°, verflüchtigt sich indefs schon auf dem Wasserbade allmälig; es löst sich nur wenig in Wasser, leicht in wasserhaltigem Weingeist. $Sn_2(C_4H_5)_3Br$ hat 1,630 spec. Gew., $Sn_2(C_4H_5)_3Cl$ (die flüchtigste dieser Verbindungen) 1,320 spec. Gew.

Das Vorkommen des *Aethstannäthyls* $Sn_4(C_4H_5)_5$ wurde S. 581 u. 587 angegeben. Sein Oxyd, in derselben Weise wie das des Methstannäthyls dargestellt, krystallisirt als Hydrat aus der weingeistigen Lösung in warzenförmigen Drusen; es verhält sich dem Methstannäthyl-Oxyd ganz ähnlich, scheint indefs eine etwas schwächere Base zu sein. $Sn_4(C_4H_5)_5O, SO_3$ (die Darstellung vgl. S. 581) krystallisirt aus der weingeistigen Lösung in kleinen Krystallen, die an der Luft schnell undurchsichtig werden, in Wasser fast gar nicht, in Weingeist schwerer löslich als das schwefels. Methstannäthyl-Oxyd. Das salpeters., das jods. und das broms. Salz verhalten sich den entsprechenden Salzen der vorhergehenden Base ähnlich. Ebenso sind die Haloïdverbindungen denen des Methstannäthyls sehr ähnlich und unterscheiden sich von diesen nur dadurch, dafs sie dickflüssig sind und ein geringeres spec. Gew. haben; das spec. Gewicht von $Sn_4(C_4H_5)_5J$ ist = 1,724, das von $Sn_4(C_4H_5)_5Br$ = 1,48 und das von $Sn_4(C_4H_5)_5Cl$ = 1,30. — Die Haloïdverbindungen werden durch Kalium oder Natrium reducirt; nach vollendeter Einwirkung kann das Radical durch Aether ausgezogen werden. Für die Isolirung der Radicale aus den festen Haloïdverbindungen er-

wartet indefs Löwig auf diesem Wege keine genügenden Resultate. Zinnäthyle.

Hinsichtlich der gleichzeitigen Bildung von freien Radicalen, z. B. Stannäthyl, und den Jodverbindungen derselben schwankt Löwig zwischen folgenden beiden Ansichten. Nach der einen wäre anzunehmen, Jodäthyl und Zinnnatrium bilden zunächst Stannäthyl und Jodnatrium (nach Löwig bildet sich bei dieser Einwirkung kein Jodzinn); das Stannäthyl wirke dann auf weiteres Jodäthyl ein, unter Bildung von Jod-Stannäthyl und Vereinigung des freiwerdenden Aethyls mit dem überschüssig vorhandenen Zinn zu Stannäthyl, wo es von der Menge des noch vorhandenen Natriums abhänge, ob Jod-Stannäthyl bestehen bleibt oder reducirt wird. Nach der anderen Ansicht wäre die Reaction : $2\, C_4H_5J + 2\, Sn + Na = Sn(C_4H_5) + Sn(C_4H_5)J + NaJ$, wo dann das gebildete Jod-Stannäthyl ganz oder theilweise durch noch vorhandenes Natrium reducirt werde. Je nach dem Mengenverhältnifs der einwirkenden Substanzen und der Heftigkeit der Einwirkung bilden sich aufser Stannäthyl auch die anderen Radicale. — Die Radicale selbst betrachtet Löwig als Kohlenwasserstoffen in der Art vergleichbar, dafs man sich in diesen den Kohlenstoff durch Zinn, den Wasserstoff durch Aethyl vertreten zu denken habe. Wie schon die von ihm gewählte Nomenclatur andeutet, vergleicht er :

das	Metylenstannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_2$	dem	Metylen	C_2H_2
„	Elaylstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_4$	„	Elayl	C_4H_4
„	Acetstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_3$	„	Acetyl	C_4H_3
„	Methstannäthyl	$Sn_2(C_4H_5)_3$	„	Methyl	C_2H_3
„	Aethstannäthyl	$Sn_4(C_4H_5)_5$	„	Aethyl	C_4H_5.

Er verwirft Cahours' Ansicht über das Stannäthyl (S. 577), und glaubt, dafs auch bei der Einwirkung von Zinn auf Jodäthyl sich freies Stannäthyl bilde, welches, als in Weingeist unlöslich, bei Cahours' Darstellung im Filterrückstand geblieben sei. — Löwig hält es für erreichbar, aus Zinn und Wasserstoff bestehende, den Kohlenwasserstoffen vergleichbare Radicale darzustellen.

Telluräthyl.

Versuche von Mallet (1) über das *Telluräthyl* hatten ergeben, dafs sich diese Verbindung wie ein Radical verhält. Wöhler (2) hat das Telluräthyl in dieser Richtung genauer untersucht. — *Telluräthyl-Oxychlorür* $TeC_4H_5O + TeC_4H_5Cl$ bildet sich, wenn man Chlor-Telluräthyl in caustischem Kali oder besser in Ammoniak löst (bei der Lösung entwickelt sich Wärme; zur vollständigen Lösung mufs man indefs noch von aufsen erwärmen) und zur Krystallisation verdunstet. In der Mutterlauge bleibt Chlorkalium oder Chlorammonium; das sich ausscheidende Oxychlorür (3) bildet farblose glänzende sechsseitige Prismen mit vielen Flächen an den Enden, wird durch Wasser nur schwer benetzt und löst sich in kaltem Wasser nur wenig, löst sich in heifsem Weingeist und scheidet sich daraus beim Erkalten in schönen Krystallen ab. In einer Röhre erhitzt schmilzt es unter Zersetzung und heftigem Kochen, indem es ein stinkendes, mit Tellurflamme brennendes Gas und rothgelbe Tropfen von Telluräthyl entwickelt und metallisches Tellur hinterläfst. Salzsäure fällt aus seiner Lösung Chlor-Telluräthyl; die Flüssigkeit enthält dann aufser der überschüssigen Säure nur etwas Chlor-Telluräthyl. Schwefelsäure fällt aus der Lösung gleichfalls Chlor-Telluräthyl; in der Flüssigkeit bleibt schwefels. Telluräthyl-Oxyd. Schweflige Säure fällt aus der Lösung ein Gemenge von Chlor-Telluräthyl und Telluräthyl als schwere dunkelgelbe Flüssigkeit. — *Brom-Telluräthyl* TeC_4H_5Br scheidet sich als blafsgelbes, geruchloses, in Wasser untersinkendes Oel von anscheinend sehr hohem Siedepunkt ab, wenn man der Lösung der vorhergehenden Verbindung oder des salpeters. Telluräthyl-Oxydes Bromwasserstoffsäure zusetzt.

(1) Jahresber. f. 1851, 509. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 69; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 347; Pharm. Centr. 1852, 753; Instit. 1853, 16; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 197; Chem. Gaz. 1853, 49; Chem. Soc. Qu. J. VI, 40. — (3) Wöhler glaubt, dafs auch die von Mallet durch Einwirkung von Telluräthyl-Oxyd auf Chlorammonium erhaltene Substanz diese Verbindung gewesen sei.

Telluräthyl-Oxybromür $TeC_4H_5O + TeC_4H_5Br$ wird durch Auflösen des Brom-Telluräthyls in Aetzammoniak erhalten; nach Krystallform und den andern Eigenschaften verhält es sich der entsprechenden Chlorverbindung analog. — *Jod-Telluräthyl* TeC_4H_5J wird gebildet durch Vermischung der Lösung des Oxychlorürs oder Oxybromürs oder des salpeters. Telluräthyl-Oxyds mit Jodwasserstoffsäure, oder durch Zusatz der letzteren zu freiem Chlor-Telluräthyl. Es ist ein orangegelbes Pulver, schmilzt unter Wasser bei 50° zu einer schweren gelbrothen Flüssigkeit, die zu einer rothgelben undurchsichtigen, grofsblättrig krystallinischen, nach Einer Richtung leicht theilbaren Masse erstarrt. Es löst sich in heifsem Weingeist mit gelbrother Färbung und krystallisirt daraus in langen dünnen orangerothen Prismen; aus der siedend gesättigten Lösung scheidet es sich zuerst in Tropfen aus. In Wasser ist es wenig löslich. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt zersetzt es sich zu rothgelbem Oel, schwarzem Sublimat und zurückbleibendem geschmolzenem Tellur. Bei der Darstellung dieser Verbindung mit braun gewordener Jodwasserstoffsäure entsteht ein fast blutrother Niederschlag, der nach dem Schmelzen zu einer schwarzrothen grofsblätterigen Masse erstarrt und wohl eine höhere Jodverbindung eingemengt enthält. — Aus der Lösung dieser Verbindung in Ammoniak scheidet sich bei der freiwilligen Verdunstung das *Telluräthyl-Oxyjodür* in blafsgelben durchsichtigen, mit der Chlor- und Bromverbindung isomorphen Prismen aus. Es löst sich wenig in Wasser; aus der Lösung fällt Salzsäure ein Gemenge von Chlor- und Jod-Telluräthyl als rothgelbe schwere Flüssigkeit, Schwefelsäure Jod-Telluräthyl, schweflige Säure ein sehr leicht schmelzbares Gemenge von Jod-Telluräthyl und Telluräthyl. — Cyanwasserstoffsäure wirkt auf das Oxychlorür nicht verändernd ein, und verbindet sich auch mit dem freien Telluräthyl-Oxyd nicht. — Flufssäure fällt aus der Lösung des Oxychlorürs Chlor-Telluräthyl, und eine fluorhaltige Verbindung bleibt in der Lösung, aus welcher

Telluräthyl.

Telluräthyl. durch Salzsäure Chlor-Telluräthyl gefällt wird. Flufssäure giebt keinen Niederschlag mit der Lösung des salpeters. Telluräthyl-Oxyds, und mit dem freien Oxyd bildet sie eine krystallisirbare, leichtlösliche Verbindung.

Schwefels. Telluräthyl-Oxyd $TeC_4H_5O, HO + TeC_4H_5O, SO_3$ wurde erhalten durch Zusatz einer heifs gesättigten Lösung von neutralem schwefels. Silberoxyd zu einer Lösung von krystallisirtem Telluräthyl-Oxychlorür, so lange sich Chlorsilber ausschied; aus dem Filtrat krystallisirte das neue Salz in kleinen kurzen farblosen Prismen. Es ist leichtlöslich in Wasser; schweflige Säure fällt aus der Lösung ölförmiges Telluräthyl. Bei dem Erhitzen entwickeln sich ein Gas und Telluräthyl, und es bleibt metallisches Tellur zurück. — *Oxals. Telluräthyl-Oxyd* $TeC_4H_5O, HO + TeC_4H_5O, C_2O_3$ wurde erhalten durch Digeriren des Oxychlorürs mit Wasser und überschüssigem oxals. Silberoxyd; aus dem Filtrat krystallisirte es in kurzen klaren Prismen. Es ist schwer löslich in Wasser; erhitzt schmilzt und kocht es, viel Telluräthyl entwickelt sich, ein krystallinisches Sublimat bildet sich und metallisches Tellur bleibt zurück. — Die beiden vorhergehenden Salze reagiren sauer. Die Identität der darin enthaltenen Base mit der durch Mallet erhaltenen läfst Wöhler dahin gestellt sein. Die Base ohne Zersetzung zu isoliren, gelang nicht, weder durch Behandlung des Oxychlorürs mit frisch gefälltem Silberoxyd, noch durch Zersetzung des schwefels. Salzes mittelst Baryt; das Telluräthyloxyd scheint nach den in dieser Richtung angestellten Versuchen halb-flüssig, alkalisch reagirend und leicht zersetzbar zu sein.

Wöhler theilt noch Einiges hinsichtlich der Darstellung des Telluräthyls mit. Tellurkalium bereitet man am Besten durch Rothglühen von 1 Th. Tellurpulver mit der Kohle von 10 Th. Weinstein in einer mit einem langen rechtwinklig gebogenen Gasrohr versehenen Porcellanretorte, so lange sich Kohlenoxyd entwickelt; das Gasrohr senkt man dann, zur Abhaltung der Luft, in einen grofsen, mit

trockener Kohlensäure gefüllten Kolben. Zu dem erkalteten Tellurkalium giefst man den gröfsten Theil der nöthigen (mit luftfreiem Wasser bereiteten) concentrirten Lösung von ätherschwefels. Kali (3 bis 4 Th. des letzteren Salzes im festen Zustand nimmt man auf je 1 Th. des angewendeten Tellurs), und verschliefst die Retorte sogleich wieder, die man dann längere Zeit auf 40 bis 50° erwärmt. Die entstehende purpurrothe Flüssigkeit sammt dem Ungelösten giefst man dann möglichst rasch in einen vorher mit Kohlensäure gefüllten Kolben, füllt die Retorte rasch mit Kohlensäure und spült ihren übrigen Inhalt mittelst des Restes der Lösung von ätherschwefels. Kali in den Kolben. Letztere erhitzt man dann, nach aufgestecktem Kühlrohr, zu schwachem Sieden; mit dem Wasser destillirt in Tropfen untersinkendes Telluräthyl über, zuletzt noch etwas Zweifach-Telluräthyl. Zur Umwandlung des Telluräthyls in Chlor-Telluräthyl trennt man ersteres vom meisten Wasser, und löst es in einem langhalsigen Kolben unter gelindem Erwärmen in mäfsig starker Salpetersäure (bei unzureichender Säure ist die Lösung gelb; die Lösung giebt beim Eindampfen im Wasserbad krystallinisches salpeters. Telluräthyl-Oxyd), und versetzt die, nicht zuviel freie Salpetersäure enthaltende, Lösung mit concentrirter Salzsäure, wo sich das Chlor-Telluräthyl als farbloses schweres Oel abscheidet, das mit Wasser (in diesem und in concentrirter Salzsäure ist es etwas löslich) gewaschen wird. — Zur Wiedergewinnung des Tellurs aus tellurhaltigen Flüssigkeiten empfiehlt Wöhler, Chlorgas hineinzuleiten, oder die Masse mit chlors. Kali und Salzsäure zu behandeln, aus dem abgedampften Filtrat das Tellur durch schweflige Säure zu fällen, und die von diesem abfiltrirte Flüssigkeit nach dem Eindampfen nochmals mit schwefliger Säure zu behandeln, da gewöhnlich beim ersten Mal nicht alles Tellur gefällt wird.

Telluräthyl.

Stibmethylium.

Landolt hatte in einer früheren Untersuchung (1) gezeigt, dafs bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Antimonkalium nicht allein das Stibmethyl $Sb(C_2H_3)_3$ gebildet wird, sondern auch noch eine als *Stibmethylium* bezeichnete Verbindung $Sb(C_2H_3)_4$, welche sich wie ein organisches Radical verhält. Er hat jetzt (2) über die letztere Verbindung ausführlichere Untersuchungen angestellt. — Der Ausgangspunkt für die Untersuchung der Stibmethyliumverbindungen ist das Jod-Stibmethylium. Zu seiner Darstellung bringt man ein Gemenge von fein gepulvertem Antimonkalium und Quarzsand in kleine Kolben und setzt so viel Jodmethyl (3) zu, um die Masse zu durchfeuchten; jeder Kolben wird mit einem mit Kohlensäure gefüllten Apparat, wie ihn Löwig und Schweizer (4) zur Darstellung des Stibäthyls anwendeten, in Verbindung gebracht, wo bei der durch die Einwirkung hervorgebrachten Erwärmung zuerst überschüssiges Jodmethyl C_2H_3J, dann beim Erhitzen Stibmethyl $Sb(C_2H_3)_3$ übergeht, welche beide in der Vorlage zuerst gesonderte Schichten bilden, sich aber bald zu weifsem krystallinischem Jod-Stibmethylium $Sb(C_2H_3)_4J$ vereinigen. Dieses wird in warmem Wasser gelöst, die Lösung von beigemengtem überschüssigem Jodmethyl getrennt und auf dem Wasserbade eingedampft, wobei das Jod-Stibmethylium in grofsen Krystallen sich ausscheidet.

(1) Jahresber. f. 1851, 501. — (2) Mittheil. der naturf. Gesellsch. in Zürich, Nr. 72. 73 u. 74; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 44; J. pr. Chem. LVII, 129; Pharm. Centr. 1852, 625; Chem. Gaz. 1852, 381. 404; Instit. 1852, 374; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 60. — (3) Zur Darstellung des Jodmethyls, durch Einwirkung von Jod und Phosphor auf Holzgeist, empfiehlt Landolt, den Holzgeist etwas wasserhaltig anzuwenden, indem sonst durch die starke Erhitzung viel Jodmethyl verloren geht. Das Jodmethyl sammelt sich als untere Schichte; man destillirt mit Wasser, und setzt zu dem Destillat so lange Jod als noch Entfärbung eintritt, und reinigt das Jodmethyl durch Waschen mit Wasser und Rectification über Chlorcalcium. Eine geringe Menge Xylit, Aceton u. a. im Holzgeist beeinträchtigt nicht die Reinheit des damit dargestellten Jodmethyls. — (4) Jahresber. f. 1850, 470.

Reines *Stibmethylium* konnte Landolt nicht mit Gewifsheit erhalten. Er versuchte es darzustellen durch Schütteln von gepulvertem Jodstibmethylium und überschüssigem, mit Quarzsand vermischtem Antimonkalium bei abgehaltener Luft und Destillation in einer Kohlensäureatmosphäre, wo zuerst vom Antimonkalium angezogenes Wasser überging und dann eine schwere ölige, schwach gelbliche, dem Stibmethyl sehr ähnliche Flüssigkeit, die sich in Berührung mit der Luft sogleich entzündete, unter Abscheidung eines weifsen Rauchs, welcher sich zu einem weifsen, in Wasser theilweise zu schwach alkalisch reagirender Flüssigkeit löslichen Pulver verdichtete. — Das Stibmethylium verhält sich in seinen Verbindungen dem Kalium und Ammonium vollkommen ähnlich, und die Salze seines Oxyds scheinen nach Landolt mit den entsprechenden Kali- oder Ammoniaksalzen isomorph zu sein. Alle Verbindungen des Stibmethyliums, mit Ausnahme der Schwefelverbindung, sind geruchlos; sie lösen sich im Allgemeinen leicht in Wasser, etwas schwerer in Weingeist, fast gar nicht in Aether. Aus den Salzen kann die Basis nur durch Kali oder Natron ausgeschieden werden (Stibmethylium-Oxyd, welches etwas flüchtig ist, wird dadurch ausgetrieben und bringt an einem darüber gehaltenen, mit Salzsäure befeuchteten Glasstab weifse Nebel hervor). Gegen Reagentien verhalten sich die Stibmethyliumverbindungen ganz wie die Kaliumverbindungen; in keiner derselben läfst sich vor der gänzlichen Zerstörung das Antimon durch die gewöhnlichen Reagentien nachweisen (Schwefelwasserstoff fällt bei sehr lange dauernder Einwirkung nur sehr wenig Schwefelantimon; das durch Zink und verdünnte Schwefelsäure bei Zusatz von etwas Stibmethyliumsalz entwickelte Wasserstoffgas giebt angezündet an einer Porcellanfläche nur einen schwachen Antimonspiegel). Die Stibmethyliumsalze können längere Zeit bei 100 bis 140° verweilen, ehe sie anfangen sich zu zersetzen; auf 180 bis 200° erhitzt stofsen sie Rauch aus und entzünden sie sich dann unter Bildung einer grofsen

Stibmethylium.

Stibmethylium. weiſsen Flamme. Die Wirkungen des Antimons auf den Thierorganismus sind in den Stibmethylium-Verbindungen vollkommen verschwunden; diese wirken selbst in gröſserer Dosis nicht brechenerregend.

Stibmethylium-Oxyd erhält man in wässeriger Lösung durch Behandeln von wässerigem Jod-Stibmethylium mit überschüssigem frisch gefälltem Silberoxyd; beim Verdunsten des Filtrats über Schwefelsäure im leeren Raum bleibt eine weiſse krystallinische Masse, die sich dem Kalihydrat ähnlich verhält, ätzend wirkt und stark alkalisch reagirt. An der Luft zerflieſst dieselbe unter Anziehung von Wasser und Kohlensäure; auf Zusatz von Kalkwasser zu der Flüssigkeit scheidet sich kohlens. Kalk ab und die reine Base bleibt gelöst. Das Stibmethylium-Oxyd scheint in sehr geringem Grade flüchtig zu sein. In einer Probirröhre erhitzt entwickelt es Dämpfe, die sich an der Luft unter Abscheidung von Antimonoxyd und metallischem Antimon entzünden; bei sehr vorsichtigem Erhitzen ist es theilweise ohne Zersetzung sublimirbar. Seine wässerige Lösung treibt aus Ammoniaksalzen schon in der Kälte Ammoniak aus; sie fällt Baryt, Strontian und Kalk aus ihren Lösungen; sie giebt mit Magnesia- und Thonerdesalzen einen weiſsen flockigen, mit Chromoxydsalzen einen grünen, im Ueberschuſs von Stibmethyliumoxyd löslichen und aus dieser Lösung beim Kochen sich wieder abscheidenden Niederschlag; sie fällt Eisenoxydul, Eisenoxyd, Manganoxydul, Bleioxyd und Zinkoxyd, welches letztere im Ueberschuſs des Fällungsmittels löslich ist; sie giebt mit Kobaltoxydulsalzen einen blauen, sich dann grün färbenden und beim Kochen sich nicht mehr verändernden Niederschlag, mit Zinnoxydulsalz einen weiſsen, sich beim Erhitzen bräunenden Niederschlag; mit Platinchlorid einen gelben, schwer löslichen Niederschlag; aus Kupfersalzen fällt sie Kupferoxydhydrat, das sich im Ueberschuſs des Fällungsmittels nicht löst; sie fällt Quecksilberoxydulsalze schwarz, Quecksilberoxydsalze gelb, Silbersalze braun. Bei allmäligem Zusatz von Jod zu

wässerigem Stibmethylium-Oxyd und Schütteln verschwindet das Jod; die farblose Flüssigkeit giebt beim Abdampfen aufser Krystallen von Jod-Stibmethylium eine kleine Menge eines schwarzen undurchsichtigen schwerflüssigen Körpers, welcher in Wasser unlöslich ist, sich in Kalilauge nur langsam löst, beim Erhitzen Joddämpfe ausstöfst und sich dann unter Hinterlassung von Jodantimon entzündet; Landolt hält es für möglich, dafs letzterer Körper jods. Stibmethyliumoxyd sei. — *Schwefel-Stibmethylium* wird erhalten, indem man die eine Hälfte einer weingeistigen oder wässerigen Lösung von Stibmethylium-Oxyd mit Schwefelwasserstoff sättigt, die andere Hälfte zusetzt und bei abgehaltener Luft rasch eindampft; es bleibt ein grünes, mercaptanähnlich riechendes, in Wasser und in Weingeist leichtlösliches, in Aether unlösliches Pulver, dessen Schwefelgehalt (8,86 pC.) annähernd der Formel $Sb(C_2H_3)_4S$ entsprach. Seine farblosen Lösungen fällen salpeters. Silberoxyd schwarz; beim Destilliren derselben geht ziemlich viel Schwefel-Stibmethylium mit über. Letzteres schmilzt beim Erhitzen und wird dann unter Bildung sich entzündender Dämpfe und Zurücklassung von Schwefelantimon zersetzt. An der Luft oxydirt es sich rasch und wird es zu einem gelben, dann weifsen Pulver. Beim Kochen einer concentrirten wässerigen Lösung von Stibmethylium-Oxyd mit Schwefel erhält man eine gelbe Flüssigkeit, aus welcher verdünnte Säuren Schwefelwasserstoff entwickeln und Schwefelmilch fällen.

Stibmethylium.

Das *Jod-Stibmethylium* $Sb(C_2H_3)_4J$, dessen Darstellung oben (S. 594) angegeben wurde, bildet hexagonale Tafeln; es löst sich in 3,3 Wasser von 23°, leicht auch in Weingeist, schwer in Aether, schmeckt salzig und dann bitter. In einer Glasröhre erhitzt zerfällt es zu Pulver und bei 200° beginnt es sich zu zersetzen, wobei es allmälig verschwindet, unter Bildung weifser, nach Stibmethyl riechender Dämpfe, die sich zu weifsem Sublimat condensiren oder an der Luft entzünden. Sonst verhält es sich dem

Stibmethylium. Jodkalium entsprechend. Seine wässerige Lösung löst gelbes Jodquecksilber in ziemlicher Menge, rothes wird beim Kochen vor dem Lösen erst in die gelbe Modification verwandelt; aus der heifsen Lösung scheidet sich beim Erkalten viel Jodquecksilber in der gelben Modification ab; bei Zusatz von heifser Quecksilberchloridlösung zu kalter Lösung von Jod-Stibmethylium scheidet sich oft gelbes Jodquecksilber ab, welches sich nur sehr schwer in die rothe Modification überführen läfst. In einer wässerigen Lösung des Jodstibmethyliums scheidet sich bei der Electrolyse, während die Flüssigkeit milchig und alkalisch reagirend wird, am positiven Pole Jod und etwas Sauerstoffgas ab, am negativen Pole reichlich ein antimonhaltiges Gas, welches stark nach Stibmethyl riecht, sich unter Abscheidung eines weifsen Rauchs leicht entzünden läfst und mit alkoholischer Jodlösung geschüttelt dieselbe entfärbt und dabei an Volum abnimmt. Bei wiederholtem Abdampfen einer wässerigen Lösung von Jod-Stibmethylium wird dieses allmälig zersetzt, unter Entwickelung des Geruchs nach Stibmethyl und Bildung einer kleinen Menge eines gelben, in Wasser unlöslichen Körpers, welcher auch manchmal bei Einwirkung von Sonnenlicht auf festes Jod-Stibmethylium entsteht und wahrscheinlich Jod-Stibmethyl ist. — *Brom-Stibmethylium* $Sb(C_2H_3)_4Br$ wird am leichtesten durch Zersetzung von Jod-Stibmethylium mit einer heifsen Lösung von Quecksilberbromid erhalten; beim Abdampfen des Filtrats bleibt es als schönes, in Wasser und in Weingeist leichtlösliches, in Aether unlösliches Salz von salzig bitterem Geschmack. — *Chlor-Stibmethylium* wird ebenso mit Anwendung von Quecksilberchlorid erhalten; es bildet weifse hexagonale Krystalle, die hinsichtlich der Zusammensetzung, des Geschmacks und der Löslichkeitsverhältnisse sich wie das vorhergehende Salz verhalten; beim Erhitzen verschwindet es unter Entwickelung sich an der Luft entzündender Dämpfe und Verflüchtigung von Chlorantimon. Mit den Chlorverbindungen der Metalle aus der Magnesiumgruppe scheint

es keine Doppelsalze zu bilden. Mit Platinchlorid bildet es einen gelben krystallinischen Niederschlag, der aus der Lösung in siedendem Wasser sich in kleinen orangegelben Krystallen, $Sb(C_2H_3)_4Cl + PtCl_2$, ausscheidet, die in Wasser schwer löslich, in Weingeist und in Aether unlöslich, in Alkalien schwer löslich, in Salzsäure leichter löslich sind. — Aus einer Mischung der Lösungen von Jod-Stibmethylium und Cyanquecksilber scheidet sich zuerst ein gelblicher Niederschlag (wohl Jodquecksilber) aus, der sich wieder löst, wobei ein schwacher Geruch nach Blausäure auftritt; beim Abdampfen bilden sich harte glänzende Krystalle, wohl ein Doppelsalz von Jod-Quecksilber und Cyan-Stibmethylium. Stibmethylium.

Einfach-schwefels. Stibmethylium-Oxyd wird am besten erhalten durch genaue Zersetzung von wässerigem Jod-Stibmethylium mittelst einer heifsen Lösung von schwefels. Silberoxyd; aus dem eingedampften Filtrat erhält man farblose, anscheinend rhombische Krystalle $Sb(C_2H_3)_4O, SO_3 + 5 HO$, welche luftbeständig sind, aber in einem vollkommen trockenen Raume Wasser verlieren (den Rest des Wassers erst bei 100°). Das Salz zersetzt sich langsam bei 120 bis 130°, schmilzt bei 150° und zerlegt sich bei 180° vollständig unter Feuererscheinung. Das wasserfreie und das wasserhaltige Salz sind leicht löslich in Wasser (ersteres erhitzt sich stark in Berührung mit Wasser) und in Weingeist, unlöslich in Aether; der Geschmack ist bitter salzig. Ein Doppelsalz mit schwefels. Thonerde war nicht zu erhalten. — Aus einer wässerigen Lösung von 1 Aeq. des vorhergehenden Salzes, die mit 1 Aeq. Schwefelsäure versetzt ist, erhält man durch mehrmaliges Umkrystallisiren schöne harte durchsichtige Krystalle (vierseitige Tafeln mit schief abgestumpften Ecken) von *zweifach-schwefels. Stibmethylium-Oxyd* $Sb(C_2H_3)_4O, SO_3 + HO, SO_3$, die in Wasser leicht, in Weingeist schwerer, in Aether gar nicht löslich sind, stark sauer und dann bitter schmecken, und sich beim Erhitzen wie das vorhergehende Salz verhalten; in

Stibmethylium. letzteres gehen sie durch Lösen in wenig Wasser, Zusatz von Weingeist und Ausfällen mittelst Aether und mehrmalige Wiederholung dieser Operationen über. — *Salpeters. Stibmethylium-Oxyd*, durch Zersetzung von salpeters. Silberoxyd mittelst Jod-Stibmethylium dargestellt, scheidet sich aus dem Filtrat in wasserfreien undeutlichen Krystallen $Sb(C_2H_3)_4O$, NO_5 ab (Krystallisationen unter dem Mikroscop schienen denen des Salpeters ähnlich zu sein), die leichtlöslich in Wasser, schwerlöslich in Weingeist und in Aether sind, bitter und herb schmecken, mit concentrirter Schwefelsäure ohne Zersetzung gekocht werden können, beim Erhitzen weiſse Dämpfe, die sich bald entzünden, ausstoſsen und dann mit weiſser Flamme verpuffen. — *Einfach-kohlens. Stibmethylium-Oxyd* erhält man durch Zersetzung von wässerigem Jod-Stibmethylium mittelst frisch gefällten kohlens. Silberoxyds und Eindampfen des Filtrats auf dem Wasserbad, wo eine undeutlich krystallisirte gelbliche, an der Luft leicht zerfliefsliche, in Weingeist leicht, in Aether schwer lösliche, alkalische Masse zurückbleibt, die bald nach Stibmethyl zu riechen beginnt. Durch Einleiten von Kohlensäure in die Lösung dieses Salzes und Abdampfen erhält man das zweifach-kohlens. Salz, welches in kleinen, sternförmig gruppirten, zerfliefslichen Nadeln krystallisirt, alkalisch reagirt und bitter schmeckt; im festen Zustand aufbewahrt zersetzt es sich bald; die wässerige Lösung giebt mit neutralen Magnesiasalzen keine Fällung, sie entwickelt beim Erhitzen Kohlensäure. — Das *essigs. Stibmethylium-Oxyd* ist noch unbeständiger; beim Eindampfen der wässerigen Lösung bleibt eine dunkle syrupdicke, nach Stibmethyl riechende Masse, die nicht vollständig zum Krystallisiren gebracht werden kann. Das *saure weins. Salz* ist viel leichter löslich in Wasser als das saure weins. Kali. — Das *oxals. Salz* ist deutlich krystallinisch, beständig, aber an der Luft allmälig zerfliefsend, und enthält viel Krystallwasser.

Löwig und Schweizer (1) hatten bei ihrer Untersuchung des Stibäthyls angegeben, bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Wismuthkalium bilde sich eine dem Stibäthyl ganz ähnliche Wismuthverbindung. Ueber die letztere, das *Wismuthäthyl* (Bismäthyl), hat Breed (2) einige speciellere Angaben gemacht. Da das Wismuthäthyl für sich nicht flüchtig ist, sondern sich beim Erhitzen unter starker Explosion zersetzt, kann es nicht durch Destillation von Jodäthyl mit Wismuthkalium bereitet werden. Zu seiner Darstellung bringt man fein gepulvertes Wismuthkalium (3), ohne Zusatz von Sand, in einen kleinen Kolben, setzt einen Ueberschufs von Jodäthyl zu und verschliefst den Kolben mit einer langen engen Destillationsröhre, die in eine mit Eis umgebene Vorlage mündet; Alles diefs mufs möglichst rasch geschehen. Nach wenigen Minuten beginnt die Einwirkung unter Erwärmung, so dafs das überschüssige Jodäthyl abdestillirt. In den Kolben bringt man dann luftfreies Wasser, verschliefst ihn, und erwärmt im Wasserbad bis die Masse aufgeweicht und das gebildete Jodkalium gelöst ist. Dieselben Operationen wiederholt man mit einer gröfseren Zahl von Kolben, bringt den aufgeweichten Inhalt derselben möglichst rasch in einen grofsen, mit Kohlensäure gefüllten Kolben, schüttelt ihn mehrmals mit einer Wismuthäthyl.

(1) Jahresber. f. 1850, 477. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 106; Sill. Am. J. [2] XIII, 404; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 341; Pharm. Centr. 1852, 445; Ann. ch. phys. [3] XXXV, 479. — (3) Die Darstellung des Wismuthkaliums geschah in ähnlicher Weise wie die des Antimonkaliums (Jahresber. f. 1850, 471); nur ist, da das Wismuth leichter schmilzt, der Procefs rascher durchzuführen. Ein Gemenge von 20 Unzen feinem Wismuthpulver und 16 Unzen feingepulvertem Weinstein wird in einem bedeckten hessischen Tiegel langsam verkohlt und dann in längstens einer halben Stunde zum anfangenden Weifsglühen erhitzt; der Ofen wird dann geschlossen und langsam erkalten gelassen. Am Boden des Tiegels findet sich das Wismuthkalium als eine fast silberweifse blätterig-krystallinische Masse, die leicht schmelzbar ist, auch erkaltet oft noch flüssig oder weich bleibt, sonst spröde ist, mit Wasser in Berührung rasch Wasserstoffgas entwickelt, stark alkalisch schmeckt, und sich in verschlossenen Gefäfsen und in dicken Stücken lange hält.

Wismuthäthyl.

grofsen Menge Aether, versetzt die ätherische Lösung mit luftfreiem Wasser, und destillirt den Aether im Wasserbade vollständig ab. Das Wismuthäthyl bleibt unter dem Wasser zurück, und wird zur Reinigung mit Wasser destillirt, dann durch Schütteln mit einer kleinen Menge sehr verdünnter Salpetersäure von gebildetem Oxyd befreit und über Chlorcalcium getrocknet; Alles diefs bei Abschlufs der Luft. — Das Wismuthäthyl ist eine wasserhelle, manchmal schwach gelb gefärbte, leicht bewegliche Flüssigkeit von 1,82 spec. Gew., deren Analyse der Formel $Bi(C_4H_5)_3$ entsprach; es riecht unangenehm, dem Stibäthyl ähnlich, und verursacht beim Einathmen selbst geringer Mengen Brennen auf der Zunge. An der Luft bildet es dicke gelbe Dämpfe und entzündet es sich (namentlich auf Fliefspapier) unter schwacher Explosion und Bildung eines gelben Rauchs von Wismuthoxyd. Rauchende Salpetersäure zersetzt es unter Feuererscheinung und Explosion. Das Wismuthäthyl verbrennt in Chlorgas unter Abscheidung von Kohle; in Berührung mit Brom entzündet es sich. Es ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, leicht löslich in wasserfreiem Weingeist. Für sich in einer Retorte erhitzt kommt es schon unter 50° ins Sieden, wobei ein wismuthfreies, mit heller Flamme brennendes Gas entweicht und in der Flüssigkeit sich Wismuth ausscheidet; bei weiterem Erhitzen, über 160°, explodirt es mit Heftigkeit. Es verhält sich wie ein organisches Radical. Bei Zusatz von Brom- oder Jodlösung zu seiner weingeistigen Lösung verschwindet die Färbung der ersteren unter Wärmeentwickelung und Bildung von Jod- oder Brom-Wismuthäthyl, welche Verbindungen indefs weniger beständig sind, als die entsprechenden des Stibäthyls; aus einer weingeistigen Lösung von Jod-Wismuthäthyl scheidet sich bald Jodwismuth ab. Das Wismuthäthyl löst sich leicht in verdünnter Salpetersäure; beim Abdampfen der Lösung bleibt reines salpeters. Wismuthoxyd.

Platinäthyl.

L. Gmelin (1) warf die Frage auf, ob nicht das Zischen manchen Platinmohrs beim Erhitzen auf dem Gehalt an einer Kohlenstoffverbindung beruhe. W. Knop (2), in der Vermuthung, dafs eine Platinäthylverbindung existire, stellte folgenden Versuch an: Durch allmäligen Zusatz von Kalium oder Natrium zu einer Lösung von trockenem Platinchlorid in Alkohol wurde ein äufserst feiner Platinmohr erhalten, der bei mäfsigem Erhitzen wie Schiefspulver abbrannte und in eine Flamme geworfen stark funkelte; er zersetzte sich langsam beim Trocknen und entwickelte im Verlauf von 8 bis 10 Tagen, besonders mit Wasser befeuchtet im Sonnenlicht, deutlichen Geruch nach Essigsäure; Knop hält ihn für eine Platinäthylverbindung. — Mit Rücksicht auf die Angaben über Quecksilberäthylverbindungen (3) behandelte Knop eine Lösung von Quecksilberchlorid in wasserfreiem Alkohol in derselben Weise, erhielt aber nur Quecksilberoxychlorid mit Chlorkalium.

Butylalkohol.

A. Wurtz (4) hat in Kartoffelfuselöl neben dem Amylalkohol $C_{10}H_{12}O_2$ und dem Weingeist $C_4H_6O_2$ auch den der Buttersäure correspondirenden Alkohol $C_8H_{10}O_2$, den *Butylalkohol*, gefunden (5). Das bei der Rectification des Kartoffelfuselöls bis zu 130° Uebergegangene bildete gewöhnlich zwei Schichten, eine untere wässerige und eine obere, welche Weingeist, etwas Amylalkohol und Butylalkohol enthielt. Wurtz trennte diese Bestandtheile durch fractionirte Destillation und erleichterte diese Operation,

(1) Handb. d. Chemie, 4. Aufl., III, 722. — (2) J. pr. Chem. LVI, 812; Pharm. Centr. 1852, 481; Chem. Gaz. 1852, 313. — (3) Jahresber. f. 1851, 506 ff. — (4) Compt. rend. XXXV, 310; Instit. 1852, 277; Arch. ph. nat. XXI, 147; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 197; J. pr. Chem. LVII, 305; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 798. — (5) Das Getreidefuselöl untersuchte schon früher (Ann. Ch. Pharm. LXIX, 217) auf A. W. Hofmann's Veranlassung Medlock in der Richtung, ob nicht aufser Weingeist und Amylalkohol auch intermediäre Alkohole darin enthalten seien, aber mit negativem Resultat. Auch ist, wie im Laboratorium zu Giefsen angestellte Versuche gezeigt haben, keineswegs in jeder Art von Kartoffelfuselöl Butylalkohol enthalten.

Butylalkohol. indem er über dem Kolben, in welchem er die Flüssigkeit erhitzte, einen kleinen Kugelapparat anbrachte, welcher die Dämpfe der weniger flüchtigen Flüssigkeiten sich condensiren und in den Kolben zurückfliefsen liefs. Bei der Destillation hielt sich das Thermometer längere Zeit zwischen 108 und 118° stationär, und aus der zwischen diesen Temperaturgrenzen übergegangenen Flüssigkeit wurde, nach zweitägigem Zusammenstehen derselben mit Aetzkali behufs der Zersetzung etwa beigemischter Aetherarten, durch wiederholte Rectificationen das bei 112° Uebergehende besonders gewonnen. Dieses war Butylalkohol $C_8H_{10}O_2$, eine farblose, das Licht stark brechende Flüssigkeit, specifisch leichter als Wasser, dem Amylalkohol ähnlich, aber weniger unangenehm und mehr weinartig riechend. Durch schmelzendes Kali wird der Butylalkohol, unter Wasserstoffgasentwickelung, zu Buttersäure, durch Phosphorchlorid zu Chlorbutyl-Aether. Mischt man ihn mit einem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure unter Vermeidung von Temperaturerhöhung, so färbt sich die Flüssigkeit kaum, und nach 24 Stunden scheidet sich auf Zusatz von Wasser keine ölige Schichte mehr ab; nach dem Sättigen der Flüssigkeit mittelst kohlens. Kalis und Abdampfen kann man aus dem Rückstand durch siedenden wasserfreien Weingeist *butylätherschwefels. Kali* ausziehen, welches in perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättchen, KO, C_8H_9O, 2 SO_3 krystallisirt. Bei der Destillation dieses Salzes mit cyans. Kali geht eine Flüssigkeit über, welche cyans. und cyanurs. Butyloxyd enthält und mittelst Kali zersetzt ein Destillat giebt, in welchem *Butylamin* enthalten ist. Das Platindoppelsalz der letzteren Base, $C_8H_{11}N$, HCl, $PtCl_2$ bildet schöne goldgelbe, in wasserfreiem Weingeist lösliche Blättchen. Wurtz macht darauf aufmerksam, dafs durch Vergleichung dieser Base mit Anderson's Petinin entschieden werden kann, ob letzteres das wahre Butylamin oder vielleicht nur das isomere Biäthylamin ist (1).

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 392. 397.

Nach der Beobachtung von J. A. Bruce (1) tritt bei der Einwirkung von Kalium oder Natrium auf trockenes oxals. Amyloxyd Erwärmung ein, eine braune Masse bildet sich um die Metallkugeln und ein farbloses entzündliches Gas entwickelt sich. Andauernde Einwirkung tritt erst bei Erwärmung ein. Bei der Destillation der Flüssigkeit bleibt ein brauner Rückstand; aus dem blafsgelben Destillat geht bei der Rectification bei 130° hauptsächlich Amylalkohol über, dann bei 225° (wo der Siedepunkt längere Zeit constant bleibt) kohlens. Amyloxyd, endlich bei 260° wahrscheinlich unzersetztes oxals. Amyloxyd, und zuletzt bleibt ein zäher, etwas dunkel gefärbter, stark riechender Rückstand. Das bei 223 bis 226° Uebergegangene giebt bei wiederholter Rectification reines kohlens. Amyloxyd $C_{11}H_{11}O_3$ oder $C_{22}H_{22}O_6$ als eine bei 226° siedende Flüssigkeit von 0,9065 spec. Gew. bei 15°,5. Kohlens. Amyloxyd.

Eine dem Aethyl-Bioxysulfocarbonat $C_6H_5S_4O_2$ entsprechende Amylverbindung $C_{12}H_{11}S_4O_2$ hatte bereits Desains (2) erhalten. Die erstere Verbindung giebt nach Debus' Beobachtung (3) durch die Einwirkung von Ammoniak Xanthogenamid $C_6H_7NS_2O_2$ und xanthons. Ammoniak; die Einwirkung des Ammoniaks auf die letztere Verbindung, das Amyl-Bioxysulfocarbonat, wurde jetzt von M. W. Johnson (4) untersucht. Einwirkung von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat.

Das Amyl-Bioxysulfocarbonat wurde im Wesentlichen nach Desains' Verfahren dargestellt. Durch Zusammenreiben von Kalihydrat mit Amylalkohol und überschüssigem wasserfreiem Schwefelkohlenstoff bis zur Bildung einer weichen gelben Masse wurde amylxanthons. Kali gebildet, dieses mit Schwefelkohlenstoff versetzt so dafs ein dünner Teig entstand, und Jod zugesetzt; die entstehende gelbe Flüssigkeit wurde vom ausgeschiedenen Jodkalium getrennt

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 131; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 16. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 700. — (3) Jahresber. f. 1849, 421 f. — (4) Chem. Soc. Qu. J. V, 142; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 336; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 361.

Einwirkung von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat.

und dieses mit Schwefelkohlenstoff ausgewaschen, und nach dem Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs aus der Flüssigkeit blieb das Amyl-Bioxysulfocarbonat als gelbe ölige Flüssigkeit zurück. — Das für die Zersetzung des Aethyl-Bioxysulfocarbonats durch Ammoniak mit Vortheil angewendete Verfahren, in die alkoholische Lösung trockenes Ammoniakgas einzuleiten und das in dem Abdampfrückstand enthaltene Amid von dem zugleich gebildeten Ammoniaksalz mittelst Aether zu trennen, liefs sich bei dem Amyl-Bioxysulfocarbonat wegen der nahezu gleichen Löslichkeit der beiden Zersetzungsproducte in Aether nicht mit Erfolg einschlagen. Mit mehr Erfolg wurde das Amyl-Bioxysulfocarbonat mit concentrirtem wässerigem Ammoniak in gelinder Wärme digerirt, wo sich bald Schwefel abscheidet und eine gelbe Flüssigkeit, in welcher ölige Theilchen suspendirt sind, entsteht. Durch ein nasses Filter wird die entstandene Lösung von amylxanthons. Ammoniak durchgelassen und die gebildete ölige Flüssigkeit nebst dem Schwefel zurückgehalten. Die ölige Flüssigkeit trennt man dann nach dem Waschen mit Wasser von dem Schwefel mittelst eines trockenen Filters, und trocknet sie im leeren Raum über Schwefelsäure und vollständiger durch Durchleiten von trockenem Kohlensäuregas bei schwacher Erwärmung. Sie ist *Xanthamylamid* $C_{12}H_{13}NS_2O_2$, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Alkohol und in Aether. Das Xanthamylamid wird bei der Destillation (wobei es bei 184° zum Kochen kommt) zu Amylmercaptan und Cyanursäurehydrat zersetzt ($3C_{12}H_{13}NS_2O_2 = 3C_{10}H_{12}S_2 + C_6N_3O_3, 3HO$), stöfst auf Platinblech erhitzt weifse Dämpfe aus und verbrennt mit leuchtender gelber Flamme. Es wird beim Kochen mit Barythydrat zu Amylalkohol und Schwefelcyanbaryum zersetzt ($C_{12}H_{13}NS_2O_2 + BaO, HO = C_{10}H_{12}O_2 + BaC_2NS_2 + 2HO$), wobei Ammoniak entwickelt wird; Kali bewirkt dieselbe Zersetzung. Es löst sich in kalter Schwefelsäure und auf Zusatz von Wasser scheiden sich ölartige Theilchen aus; rauchende Salpetersäure entwickelt

damit rothe Dämpfe und Wasser scheidet aus der Lösung Oeltröpfchen aus; concentrirte Salzsäure scheint selbst beim Kochen nicht einzuwirken. Durch die Einwirkung von Chlorwasser wird Schwefel abgeschieden und ein flüchtiges Oel gebildet; Jod löst sich in kaltem Xanthamylamid unter rother Färbung und beim Erhitzen wird die Lösung unter Abscheidung eines farblosen Oels entfärbt; Brom giebt damit eine weifse feste Masse, die mit Alkohol eine milchige Flüssigkeit bildet, aus welcher Wasser ein farbloses Oel abscheidet. Eine alkoholische Lösung von Xanthamylamid fällt nicht alkoholische Lösungen von essigs. Bleioxyd, Kupferchlorid, salpeters. Silberoxyd und Platinchlorid; mit wässerigem Platinchlorid giebt sie einen eigenthümlich-riechenden Niederschlag und aus der abgedampften Flüssigkeit scheidet sich eine gelbe krystallinische Verbindung aus; mit alkoholischer Lösung von Quecksilberchlorid giebt sie einen reichlichen Niederschlag weifser federiger Krystalle $C_{12}H_{13}NS_2O_2 + 4\ HgCl$, die sich in Wasser nicht lösen, aber in Berührung damit unter Entwickelung des Geruchs nach Amylalkohol zersetzt werden, auch in kaltem Alkohol und Aether nur wenig löslich sind.

Einwirkung von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat.

Neben dem Xanthamylamid entsteht aus dem Amyl-Bioxysulfocarbonat durch Einwirkung von Ammoniak noch *amylxanthons. Ammoniak* $NH_4O,\ C_{10}H_{11}O,\ 2\ CS_2$ (nach der Gleichung : $2\ C_{12}H_{11}S_4O_2 + 2\ NH_3 = C_{12}H_{13}NS_2O_2 + NH_4O,\ C_{10}H_{11}O,\ 2\ CS_2 + 2\ S$), welches in dem vom Xanthamylamid und Schwefel getrennten Filtrat enthalten ist und aus der Lösung in Alkohol oder in Aether in langen farblosen Prismen krystallisirt. Es verflüchtigt sich beim Abdampfen der wässerigen Lösung im Wasserbad mit den Wasserdämpfen, krystallisirt aus einer kalten, im leeren Raume verdunstenden wässerigen Lösung, wird aber durch Wasser allmälig unter Bildung einer öligen Flüssigkeit zersetzt. Auch die trockenen Krystalle zersetzen sich beim Verweilen an der Luft, unter Bildung von Schwefelcyanammonium und eines gelben, vom Xanthamylamid verschie-

Einwirkung von Ammoniak auf Amyl-Bioxysulfocarbonat. denen Oels. Das Salz läfst sich bei vorsichtigem Erwärmen sublimiren, bei rascherem wird es zersetzt und zuletzt plötzlich unter Aufbrausen und Entwickelung von Schwefelammonium zu einer trüben gelben Flüssigkeit, die an Wasser, unter Ausscheidung von Amylalkohol, Schwefelcyanammonium abgiebt. Salzsäure scheidet aus der wässerigen Lösung des Salzes eine flüchtige, in Wasser unlösliche, erstickend riechende ölige Säure. Die mit Alkohol vermischte wässerige Lösung des Salzes giebt mit alkoholischem essigs. Bleioxyd versetzt amylxanthons. Bleioxyd, welches in zarten Blättchen auskrystallisirt; durch Zersetzen des letzteren, frisch bereiteten und in Alkohol suspendirten Salzes mittelst Schwefelwasserstoffgas wurde eine sauer reagirende, alkoholisches essigs. Bleioxyd gelblich-weifs fällende Flüssigkeit erhalten, die mit Kali ein krystallinisches Salz gab.

Durch Destillation von amylxanthons. Kali mit ätherschwefels. Kali entstand schwefelkohlens. Aethyloxyd-Amyloxyd ($KO, C_{10}H_{11}O, 2\,CS_2 + KO, C_4H_5O, 2\,SO_3 = C_4H_5O, C_{10}H_{11}O, 2\,CS_2 + 2\,[KO, SO_3]$); das aus einer oberen gelben aromatischen und einer unteren farblosen Schichte bestehende Destillat gab nach mehrtägigem Digeriren mit concentrirtem Ammoniak eine gelbgefärbte, nach Amylmercaptan riechende Mischung, in welcher sich Xanthamylamid nicht mit Bestimmtheit nachweisen liefs. Das in ähnlicher Weise dargestellte schwefelkohlens. Methyloxyd-Amyloxyd gab aber mit trockenem Ammoniakgas erhitzt und mehrere Monate lang damit digerirt unzweifelhaft Xanthamylamid ($C_2H_3O, C_{10}H_{11}O, 2\,CS_2 + NH_3 = C_{12}H_{13}NS_2O_2 + C_2H_4S_2$).

Cetylverbindungen. Fridau hat seine Untersuchungen über Cetylverbindungen, von welchen schon im vorhergehenden Bericht (1) nach einer früher erschienenen kurzen Notiz die Rede war,

(1) Jahresber. f. 1851, 516.

vollständiger mitgetheilt (1). — Er findet es zweckmäfsig, den Wallrath (den man vorher noch durch Auskochen mit Weingeist von anderen beigemischten Fetten gereinigt) mit so concentrirter Kalilösung, dafs diese beim Erkalten eben erstarrt, bei 110 bis 120° zu verseifen; bei höherer Temperatur verliert man an Aethal durch Bildung von Aethalsäure aus demselben, und aufserdem scheint sich dann eine leichter schmelzbare fette Säure zu bilden, welche die Aethalsäure, wenn man diese darstellen will, verunreinigt. Durch diese Seifenbildung wird die Masse breiartig und erkaltet ist sie fest und gelblichgrau. Sie wird in kochendem Wasser gelöst und vertheilt, mit Chlornatrium ausgesalzen, das Ausgeschiedene gewaschen und auf Papier getrocknet, und mit Schwefelsäure zerlegt; das hier sich ausscheidende Gemenge wird zweckmäfsig nochmals in derselben Weise mit Kali behandelt, und das dann durch die angegebenen Operationen erhaltene Product mit kochender Kalkmilch verseift, die gebildete Kalkseife getrocknet und mit starkem Weingeist ausgekocht, in welchem sich das Aethal löst, während äthals. Kalk zurückbleibt. Das aus der weingeistigen Lösung erhaltene *Aethal* besitzt die schon früher für dasselbe angegebenen Eigenschaften. Dumas' Angaben über die Cetylschwefelsäure (die Fridau übrigens nicht im reinen Zustande ausscheiden konnte) und über das Chlorcetyl fand Fridau bestätigt; letzteres scheint sich nach seiner Beobachtung bei höherer Temperatur theilweise zu zersetzen. — In ätherischer Lösung wirken Aethal, Phosphor und Jod auch beim Erwärmen nur langsam auf einander ein. Zweckmäfsiger erhält man das *Jodcetyl*, indem man zu geschmolzenem Aethal Phosphor setzt und dann Jod, unter Erhaltung der Temperatur auf 100 bis 120°, in kleinen Mengen einträgt, bis die Flüssigkeit dunkel gefärbt ist und Joddämpfe entweichen. Es

Cetylverbindungen.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 457; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 365; J. pharm. [3] XXIII, 78. Ueber die Verseifung des Wallraths und das Aethal vgl. auch S. 503 f.

Cetylverbindungen.

entwickeln sich Jodwasserstoff und phosphorige Säure, und es bilden sich theils dunkle, theils rothe Körper, die mit den von Corenwinder (1) beschriebenen identisch zu sein scheinen und sich aus der erkaltenden Masse in roth-goldglänzenden Krystallen ausscheiden. Der Procefs ist beendigt, wenn bei Zusatz von noch mehr Jod zu der phosphorhaltigen Flüssigkeit diese hellroth und von den entstandenen Phosphorverbindungen undurchsichtig wird. Die vollständig erkaltete Flüssigkeit wird von diesen Verbindungen abgegossen und mit kaltem, dann mit warmem Wasser gewaschen, bis dieses nicht mehr sauer reagirt, und das Jodcetyl aus kochendem Weingeist krystallisirt. Es ist ein fester weifser Körper, $C_{32}H_{33}J$, unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether; aus der Lösung in siedendem Weingeist scheidet es sich beim Erkalten in verworrenen blättrigen Krystallen ab; es schmilzt bei 22° und erstarrt zu fettigen Krystallrosen; es verbrennt unter Ausscheidung von Jod mit heller Flamme. Bei 250° tritt unter reichlicher Ausscheidung von Jod eine plötzliche Zersetzung ein; mit Dämpfen von Jod und Jodwasserstoff geht ein ölartiges Gemenge von Kohlenwasserstoffen über. Durch die Oxyde der leicht reducirbaren Metalle wird das Jodcetyl zersetzt. Quecksilberoxyd läfst sich in der Kälte mit Jodcetyl befeuchten, ohne dafs dieses verändert wird, aber gegen 200° erfolgt die Zersetzung mit explosionsartiger Heftigkeit, wobei Quecksilber, Jodverbindungen desselben und ein ölartiger Körper übergehen, und ein fester, aus Weingeist und Aether krystallisirender, bei 50° schmelzender und bei 49° erstarrender Körper zurückbleibt. Ein eben solcher blieb, mit Silberverbindungen gemengt, als Jodcetyl mit noch feuchtem Silberoxyd (trockenes zeigt keine Einwirkung) auf 100 bis 150° erwärmt wurde; bei der Analyse ergab sich, dafs es Aethal war. Bleioxyd wirkt auf Jodcetyl nur langsam ein. — In entsprechender

(1) Jahresber. f. 1850, 271.

Weise, wie das Jodcetyl, wurde auch das *Bromcetyl* $C_{32}H_{33}Br$ dargestellt (zu seiner Bereitung genügt Erwärmung auf 100°); es verhält sich dem ersteren ähnlich, schmilzt aber schon bei 15°. Cetylverbindungen.

Eine weingeistige Lösung von Einfach-Schwefelkalium zersetzt das Chlorcetyl beim Kochen, indem sich *Schwefelcetyl* bildet und Chlorkalium sich ausscheidet. Die oben aufschwimmende ölige Schichte wird mit kaltem Wasser abgewaschen, in kochendem Wasser wiederholt geschmolzen, und aus siedendem, erst schwächerem, dann starkem Weingeist, oder aus einer Mischung von Weingeist und Aether krystallisirt. Das so gereinigte Schwefelcetyl krystallisirt in kleinen silberglänzenden Blättchen, hat die Zusammensetzung $C_{32}H_{33}S$, löst sich leicht in Aether, weniger in siedendem und kaum in kaltem Weingeist; es schmilzt bei 57°,5 und erstarrt bei etwa 54° blätterig-strahlig. Seine weingeistige Lösung giebt mit weingeistigem einfach-essigs. Bleioxyd einen weifsen flockigen, in Wasser, Weingeist und Aether unlöslichen Niederschlag. Durch Salpetersäure wird es selbst beim Kochen nur sehr langsam verändert. — *Cetylmercaptan* (Schwefelcetyl-Schwefelwasserstoff) $C_{32}H_{34}S_2$ wurde in derselben Art wie die vorhergehende Verbindung erhalten, unter Anwendung von Schwefelkalium-Schwefelwasserstoff an der Stelle von Einfach-Schwefelkalium in weingeistiger Lösung. Seine Reinigung geschieht in derselben Weise; von zugleich gebildetem Schwefelcetyl trennt man es, indem man die heifse weingeistige Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd und dann mit Wasser versetzt, das Ausgeschiedene mit Wasser auswascht und dann mit Aether behandelt, wo die Bleiverbindung des Schwefelcetyls ungelöst bleibt und das Cetylmercaptan aus der Lösung erhalten und durch Umkrystallisiren gereinigt werden kann. Im Aussehen und den Löslichkeitsverhältnissen ist es dem Schwefelcetyl ähnlich; es schmilzt bei 50°,5 und erstarrt unter 44° zu einer dendritenförmig verworrenen Masse. Mit Wasser gekocht entwickelt es einen schwachen eigen-

Cetylverbindungen.

thümlichen Geruch. Seine kalte weingeistige Lösung giebt mit Blei-, Platin- und Goldsalzen keine Fällung, mit weingeistigen Lösungen von Silbersalzen und Quecksilberchlorid nach einiger Zeit weiſse flockige Niederschläge; Quecksilberoxyd wirkt auf das Cetylmercaptan selbst bei höherer Temperatur nicht oder nur unmerklich ein. Fridau erörtert, ob die von ihm untersuchte Verbindung nicht vielleicht Zweifach-Schwefelcetyl $C_{32}H_{33}S_2$ sei, entscheidet sich indeſs dafür, sie als das Mercaptan der Cetylreihe zu betrachten.

Natrium wirkt gleich Kalium auf das Aethal ein; bei 100° beginnt eine schwache Wasserstoffentwickelung, die bei 110° lebhafter wird; bei letzterer Temperatur entsteht auf genügenden Zusatz von Natrium *Aethalnatrium*, ein gelblich-grauer Körper, der bei 100° zu schmelzen beginnt aber erst bei 110° klar geschmolzen ist, durch kochendes Wasser nicht verändert wird, aber auf Zusatz von Salzsäure Aethal giebt. Mit jodwasserstoffs. Anilin zerlegt sich das Aethalnatrium bei etwa 120° rasch, unter Bildung von Jodnatrium und einem Körper, der weniger schmelzbar und in Weingeist löslicher ist, als Aethal. — Bei Behandlung des Aethalnatriums mit Jodcetyl bei 110° scheidet sich bald Jodnatrium aus und *Cetyloxyd* bildet sich, welches durch Lösen in Aether und Auskochen mit Wasser gereinigt wird. Es krystallisirt aus Aether und Weingeist in glänzenden Blättchen, schmilzt nahe bei 55° und erstarrt zwischen 53 und 54° zu einer groſsstrahligen Masse. Die Zusammensetzung ist $C_{32}H_{33}O$ oder $C_{64}H_{66}O_2$. Salpetersäure und Salzsäure wirken auch beim Kochen nicht darauf ein; concentrirte Schwefelsäure wirkt zersetzend. Bei 180° bräunt sich das Cetyloxyd unter Entwickelung eines schwachen fettigen Geruchs, gegen 300° destillirt es unverändert über.

Bei dem Erwärmen von Aethal und einer gleichen Gewichtsmenge zweifach-chroms. Kali mit verdünnter Schwefelsäure tritt, sowie das Aethal geschmolzen ist, lebhafte

Cetylverbindungen.

Einwirkung ein; die Masse schwärzt sich und schäumt zuerst stark. War die anfänglich angewendete Temparatur nicht zu hoch und die Schwefelsäure nicht zu concentrirt (in welchen Fällen eine dunkle harzige Masse entsteht), so erhält man eine Fettmasse, die nach dem Auskochen mit Wasser, Umkrystallisiren aus schwächerem und dann stärkerem Weingeist, aus einer Mischung von Aether und Weingeist und dann aus siedendem Weingeist das *Cetyl-Aldehyd* giebt, welches sich nur schwierig rein darstellen läfst. Es schmilzt bei 52° und erstarrt bei 50° strahlig. Bei 160° bräunt es sich; es scheint sehr schwer flüchtig zu sein. Seine Zusammensetzung ist $C_{32}H_{32}O_2$. Verbindungen desselben mit Ammoniak oder Anilin liefsen sich nicht darstellen.

Jodcetyl wird durch wässeriges Ammoniak, oder in ätherischer oder weingeistiger Lösung durch trockenes Ammoniakgas nicht verändert. Wird Ammoniakgas durch auf 150° erhitztes Jodcetyl geleitet, so scheidet sich, namentlich bei Steigerung der Temperatur auf etwa 180°, allmälig Jodammonium ab und *Tricetylamin* $C_{96}H_{99}N$ (Ammoniak, worin 3 H durch 3 $C_{32}H_{33}$ vertreten sind) bildet sich, welches wie die vorhergehenden Verbindungen gereinigt wird. Es krystallisirt aus der Lösung in siedendem Weingeist in feinen weifsen Nadeln, schmilzt bei 39° und erstarrt bei 33° langsam zu einer porösen krystallinischen Masse. Mit Säuren bildet es Verbindungen, die in Aether und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich sind (1). Das salzs. Salz krystallisirt aus der Lösung in heifsem Weingeist in glänzenden Nadeln, die schwerer schmelzbar aber leichter löslich als die reine Base sind, und deren Lösung mit weingeistigem Platinchlorid einen isabellgelben, fast pulverigen Niederschlag $C_{96}H_{99}N$, HCl + $PtCl_2$ giebt. Basen, in welchen weniger Wasserstoff des Ammoniaks durch Cetyl ersetzt wäre, wurden nicht erhalten. — Anilin

(1) Irrthümlich hatte Fridau früher angegeben, das Tricetylamin verhalte sich indifferent.

Cetylverbindungen.

wirkt auf Jodcetyl schon bei niedrigerer Temperatur und rascher ein; bei überschüssigem Jodcetyl entstehen Cetylophenylamin und Dicetylophenylamin, bei überschüssigem Anilin nur die erstere Base. Aus Jodcetyl mit etwas mehr als einem Aequivalent Anilin scheiden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur nach einigen Tagen, schneller im Wasserbad, Krystalle von jodwasserstoffs. Anilin ab; das Anilinsalz wird durch Aether und Wasser abgeschieden und das entstandene *Cetylophenylamin* durch Umwandlung in salzs. Salz, Zerlegung desselben mittelst Kali und Umkrystallisiren der Base aus siedendem Weingeist gereinigt. Es ist $C_{44}H_{39}N = C_{12}H_5, C_{32}H_{33}, H, N$. Es krystallisirt in silberglänzenden Schuppen, die bei 42° schmelzen und bei 28° zu einer gelblich-weifsen, aus Krystallrosen gefügten Masse erstarren; es löst sich nicht in Wasser, leicht in Aether und in Weingeist, fällt die Metallsalze nicht und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Das salzs. und das salpeters. Salz krystallisiren in weifsen Nadeln; letzteres zersetzt sich leicht. Das oxals. Salz bildet weifse verworrene Nadeln; das schwefels. Salz ist das löslichste. Weingeistige Lösungen des salzs. Salzes und von Platinchlorid geben erst bei Zusatz von Wasser einen Niederschlag, röthlichgelbe krystallinische Flocken $C_{44}H_{39}N, HCl + PtCl_2$. — Mit einem Aequivalent Jodcetyl giebt diese Base bei etwa 110° rasch jodwasserstoffs. *Dicetylophenylamin.* Die Reinigung dieses Salzes und der darin enthaltenen Base ist schwierig; letztere ist dem Cetylophenylamin ähnlich, aber leichter schmelzbar und selbst in siedendem Weingeist schwerlöslich. Ihr salzs. Salz ist körnig; die Lösung desselben giebt mit Platinchlorid einen weifslichen Niederschlag, der beim Umkrystallisiren aus Weingeist sich zersetzt, durch Umkrystallisiren aus Aether gereinigt werden kann und dann $C_{76}H_{71}N, HCl + PtCl_2$ ist. Die Base selbst ist $C_{12}H_5, C_{32}H_{33}, C_{32}H_{33}, N$.

Fridau knüpft an die Mittheilung dieser Resultate noch Betrachtungen darüber, wie die Eigenschaften bei

entfernteren Gliedern derselben Reihen, Methylverbindungen z. B. verglichen mit Cetylverbindungen, verschieden sind; wir müssen in Beziehung hierauf auf die Abhandlung verweisen.

Zeller (1) hat seine früheren Untersuchungen über ätherische Oele (2) fortgesetzt. Flüchtige Oele.

Bertagnini hatte früher (3) gefunden, dafs die aus dem Bittermandelöl durch Substitution sich ableitende Nitroverbindung $C_{14}H_5(NO_4)O_2$ sich mit schwefligs. Ammoniak zu einer krystallisirbaren Verbindung vereinigen kann. Er hat jetzt (4) untersucht, inwiefern das Bittermandelöl selbst und andere flüchtige Oele mit schwefligs. Alkalien Verbindungen eingehen, und gefunden, dafs dies mit allen solchen flüchtigen Oelen der Fall ist, deren chemischer Charakter dem des Aldehyds analog ist, namentlich in so fern, dafs sie durch Aufnahme von 2 Aeq. Sauerstoff in eine Säure übergehen; andere flüchtige Oele und diesen ähnliche Substanzen bilden hingegen solche Verbindungen nicht. Hinsichtlich des gewöhnlichen Aldehyds erinnert Bertagnini an die von Redtenbacher (5) aus Aldehyd-Ammoniak und schwefliger Säure erhaltene Verbindung als hierher gehörig. Die von Bertagnini zur Darstellung dieser Verbindungen verwendeten schwefligs. Alkalien waren mit einem Ueberschufs von schwefliger Säure gesättigt, und die angewendeten Lösungen zeigten 27 bis 30° Baumé. Mit den schwefligs. Salzen der Erden und den Salzen anderer Säuren liefsen sich solche Verbindungen nicht darstellen. — Die Verbindungen der aldehydartigen Verbindungen mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 13. 72. 142. 220. 279. 347; XXV, 10. 84. 137. — (2) Jahresber. f. 1849, 432; f. 1851, 517. — (3) Jahresber. f. 1851, 520. — (4) Aus den Annali dell' Università Toskana, III in Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 179. 268; Anzeige der Resultate Compt. rend. XXXV, 800; J. pr. Chem. LVIII, 222; Pharm. Centr. 1853, 57; Chem. Soc. Qu. J. V, 317. — (5) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 919.

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

flüchtigen Oele mit den zweifach-schwefligs. Alkalien bilden sich meist schon in der Kälte und rasch, und scheiden sich meist krystallinisch aus. Sie sind leichtlöslich in Wasser (Gegenwart von schwefligs. Alkali vermindert die Löslichkeit), und das darin enthaltene flüchtige Oel scheidet sich beim Kochen der Lösung (rascher bei Zusatz einer Säure) ab; diese Abscheidung tritt auch ein bei Zusatz von Alkali in der Kälte, oder bei Einwirkung oxydirender Mittel, welche die schweflige Säure in Schwefelsäure verwandeln. Für sich erhitzt entwickeln sie schweflige Säure und das flüchtige Oel, und schwefligs. Salz bleibt zurück, welches dann zu schwefels. wird. — *Bittermandelöl* zeigt mit trockener schwefliger Säure keine Einwirkung; bei Gegenwart von etwas Wasser löst es sich allmälig auf, aber aus der Flüssigkeit kann keine krystallisirte Verbindung erhalten werden, und beim Erwärmen scheidet sich unter Entwickelung der schwefligen Säure das Bittermandelöl wieder aus. Bei Zusatz von 3 bis 4 Volumen der Lösung von zweifach-schwefligs. Natron zu 1 Vol. Bittermandelöl und Schütteln bildet sich bald eine krystallinische Masse; man reinigt die Verbindung durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 50procentigem Weingeist. Sie bildet kleine weifse Prismen $NaO, 2 SO_2 + C_{14}H_6O_2 + 2 HO$, die sich, namentlich in verschlossenen Gefäfsen, lange erhalten. Bertagnini empfiehlt, die Bildung dieser Verbindung zur Reinigung des rohen Bittermandelöls zu benutzen, indem man die mit diesem dargestellte Verbindung von der Mutterlauge (die fast alle vorhandene Blausäure und Benzoësäure enthält) trennt, sie auf einem porösen Stein trocknet, in einem Verdrängungsapparat mit kaltem Weingeist (in kaltem gewöhnlichem Weingeist ist sie unlöslich) auswascht, sie dann nach abermaligem Trocknen in möglichst wenig kaltem Wasser löst, und durch Zusatz von concentrirtem wässerigem kohlens. Kali das reine Bittermandelöl ausscheidet. In entsprechender Weise erhält man eine krystallisirbare Verbindung von Bittermandelöl mit zweifach-schwefligs. Kali

von ähnlichen Eigenschaften. Bittermandelöl löst sich zwar in wässerigem zweifach-schwefligs. Ammoniak unter Wärmeentwicklung, aber es gelang nicht, die entstehende Verbindung krystallisirt zu erhalten; Bertagnini glaubt, dafs diese Verbindung bei einem gewissen Concentrationsgrad Bittermandelöl in jedem Verhältnifs auflösen könne; die Lösung trübt sich in Berührung mit überschüssigem Ammoniak und nach einiger Zeit scheidet sich Hydrobenzamid ab. — *Nitrobenzoylwasserstoff* löst sich in kaltem Wasser leicht bei Gegenwart von schwefligs. Ammoniak, reichlicher beim Erwärmen, und beim Abkühlen scheidet sich eine krystallinische Verbindung aus, die aus siedendem Weingeist umkrystallisirt kleine farblose durchsichtige Prismen darstellt; diese sind $NH_4O, 2 SO_2 + C_{14}H_5(NO_4)O_2 + 2 HO$, schmecken bitter und schweflig, bleiben an der Luft unzersetzt, nehmen jedoch eine schwach-violette Färbung an. Die eben so darzustellende Natronverbindung erhält man als glänzende gelbe Blätter, die man aus wenig siedendem Wasser umkrystallisiren kann; sie sind dann beinahe farblos, $NaO, 2 SO_2 + C_{14}H_5(NO_4)O_2 + 11 HO$; 10 HO entweichen bei 70 bis 75°; zwischen 90 und 100° tritt Zersetzung der Verbindung ein. — *Salicylwasserstoff* (*salicylige Säure*) giebt in derselben Weise krystallisirbare Verbindungen. Die Kaliverbindung erhält man am leichtesten, indem man das s. g. salicyligs. Kali in der Kälte in gewöhnlichem Weingeist löst, und in die auf 40 bis 50° erwärmte gelbe Lösung schweflige Säure bis zur Entfärbung einleitet, wo sich dann bei ruhigem Stehen bald zarte kugelförmig gruppirte weifse Nadeln abscheiden, welche $KO, 2 SO_2 + C_{14}H_6O_4 + HO$ sind und schwach nach Salicylwasserstoff riechen. Die Verbindung mit zweifach-schwefligs. Natron bildet schöne glänzende Krystalle; die Verbindung mit zweifach-schwefligs. Ammoniak krystallisirt in glänzenden schwach-gelblichen Nadeln, die an der Luft zu einer gelben zähen Substanz werden. Auch die Substitutionsproducte des Salicylwasserstoffs, das Chlorsalicyl, Bromsalicyl und Nitro-

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

salicid, geben mit zweifach-schwefligs. Alkalien solche Verbindungen. — *Anisylwasserstoff (anisylige Säure)* bildet beim Schütteln mit wässerigem zweifach-schwefligs. Natron eine erst butterartige und dann krystallinische Masse; die aus siedendem Weingeist umkrystallisirte Verbindung (bei dem Umkrystallisiren aus Wasser und aus Weingeist tritt theilweise Zersetzung ein) NaO, 2 $SO_2 + C_{16}H_8O_4 + HO$ zeigt sich in zarten weifsen Blättchen; sie wird in wässeriger Lösung schon bei gelinder Erwärmung zersetzt (weniger leicht bei Gegenwart von etwas schwefligs. Natron); durch Ammoniakflüssigkeit wird sie gelöst, und Anishydramid gebildet. Man kann diese Verbindung auch erhalten, indem man direct die schwere röthliche Flüssigkeit, die bei Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf käufliches Anisöl entsteht, mit verdünntem schwefligs. Natron in der Wärme digerirt, wo sie beim Erkalten der Flüssigkeit auskrystallisirt und durch Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt werden kann. Mit den zweifach-schwefligs. Salzen von Kali und von Ammoniak bildet der Anisylwasserstoff ähnliche krystallisirbare Verbindungen. — Die verschiedenen Arten käuflichen Zimmtöls geben mit schwefligs. Alkalien feste Producte, wegen ihres Gehalts an *Cinnamylwasserstoff.* Die mit zweifach-schwefligs. Kali gebildete Verbindung trennt man von der Flüssigkeit, befreit sie durch Waschen mit Weingeist von dem in dem Zimmtöl neben Cinnamylwasserstoff enthaltenen Kohlenwasserstoff, und reinigt sie vollends durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, aus welchem sie sich in fast geruchlosen, silberglänzenden Schuppen abscheidet. Bertagnini benutzt diese Verbindung zur Darstellung reinen Cinnamylwasserstoffs (der sich daraus durch verdünnte Schwefelsäure bei gelinder Erwärmung ausscheiden läfst) aus dem Zimmtöl; die sonst noch darin enthaltenen Substanzen sind in dem Weingeist gelöst, mit welchem die Verbindung gewaschen wurde. Auf schwefligs. Natron wirkt das Zimmtöl unter Wärmeentwickelung ein, und es bildet sich eine faserig-krystallinische

Masse, die aber nach einiger Zeit von selbst wieder flüssig wird. Ueber diese Cinnamylwasserstoff-Verbindungen, wie auch die mit schwefligs. Ammoniak entstehende krystallinische, will Bertagnini später Genaueres mittheilen. — *Cuminol (Cumylwasserstoff)* bildet gleichfalls solche Verbindungen. Wird Kümmelöl mit nicht allzu concentrirtem schwefligs. Kali gelinde erwärmt, so löst sich der gröfste Theil des darin enthaltenen Cuminols, und scheidet sich beim Erkalten in einer in glänzenden Blättchen krystallisirenden Verbindung ab; das aufserdem im Kümmelöl enthaltene Cymol kann durch wiederholte Behandlung mit schwefligs. Kali von allem Cuminol befreit werden. Die in Blättchen krystallisirte Verbindung von Cuminol und zweifach-schwefligs. Kali läfst sich in Wasser nicht ohne Zersetzung lösen, aufser wenn noch etwas schwefligs. Salz zugegen ist. Mit schwefligs. Natron wird in gleicher Weise eine durch Umkrystallisiren aus siedendem sehr verdünntem Weingeist zu reinigende Verbindung $NaO, 2\,SO_2 + C_{20}H_{12}O_2 + 3\,HO$ erhalten, welche in weifsen geruchlosen Nadeln krystallisirt und bei längerem Aufbewahren sich gelblich färbt. Auch die Verbindung des Cuminols mit zweifach-schwefligs. Ammoniak krystallisirt nadelförmig. — Das *Oenanthol (Oenanthyl-Aldehyd)* bildet solche Verbindungen durch directe Einwirkung der Lösung von zweifach-schwefligs. Alkalien, oder auch durch die Einwirkung von schwefligs. Gas auf das in weingeistigem Kali, Natron oder Ammoniak gelöste Oenanthol. Namentlich die Natronverbindung krystallisirt leicht. Zu ihrer Darstellung schüttelt man in der Kälte das rohe Product von der Destillation des Ricinusöls mit concentrirtem wässerigem zweifach-schwefligs. Natron, wo sich sogleich eine krystallinische Masse ausscheidet, oder man löst jenes Product in der erwärmten verdünnteren Lösung des schwefligs. Salzes, wo die Verbindung beim Erkalten auskrystallisirt; die auf die eine oder die andere Art erhaltene Verbindung wird durch Umkrystallisiren aus siedendem Weingeist, Aus-

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

Verbindungen flüchtiger Oele mit zweifach-schwefligs. Alkalien.

waschen mit kaltem Weingeist und Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt; sie bildet glänzende Blättchen, $NaO, 2 SO_2 + C_{14}H_{14}O_2 + 3 HO$, deren wässerige Lösung mit Baryt-, Bleioxyd- und Silberoxydsalzen Niederschläge giebt, die Oenanthol in chemischer Verbindung enthalten. Bertagnini giebt den Rath, behufs der Darstellung von reinem Oenanthol diese Verbindung aus dem (vorher mit einer Lösung von kohlens. Kali geschüttelten und durch Erhitzung bis zum Sieden wieder ausgeschiedenen) Destillationsproduct des Ricinusöls zu bereiten und sie durch Lösen in warmem, mit Schwefelsäure oder Salzsäure versetztem Wasser zu zerlegen. Diese Verbindung eignet sich gleicher Weise zur Erkennung des Oenanthols, wenn es mit anderen Substanzen gemengt ist; Bertagnini erkannte z. B. auf diese Art, dafs das Umwandlungsproduct des Ricinusöls durch salpetrige Säure, das Palmin, bei der Destillation Oenanthol giebt. Die Verbindung von Oenanthol mit zweifach-schwefligs. Kali krystallisirt in kleinen Nadeln; die Ammoniakverbindung war bereits durch Tilley (1) dargestellt worden, ist weniger deutlich krystallinisch und in Wasser wenig löslich. — Das *Rautenöl*, welches das Aldehyd der Caprinsäure (Caprinyl-Aldehyd) ist (2), bildet beim Schütteln mit zweifach-schwefligs. Ammoniak zuerst eine Art Emulsion, und dann scheidet sich eine butterartige, allmälig fest werdende und getrocknet wachsartig aussehende Masse aus, die aus warmem Weingeist umkrystallisirt durchsichtige glänzende Schuppen (3) giebt, $NH_4O, 2 SO_2 + C_{20}H_{20}O_2 + 3 HO$. Auch mit zweifach-schwefligs. Kali und Natron giebt das Rautenöl in Blättchen oder Schuppen krystallisirende Verbindungen. — Bertagnini bespricht noch, dafs sich diese Verbindungen, aufser nach der durch die im Vorstehenden gegebenen Formeln ausgedrückten Anschauungsweise, auch betrachten lassen als Salze ge-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 567. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 720. — (3) Wohl dieselbe Verbindung, welche R. Wagner (Jahresber. f. 1851, 518) erhielt.

paarter Säuren, welche aus schwefliger Säure und aldehydartigen Körpern bestehen.

Einwirkung von Chlorkalk, Chlor u. a. auf flüchtige Oele.

Chautard (1) hat an die von ihm schon früher (2) beschriebene Bildung von Chloroform bei Einwirkung von Chlorkalk auf Terpentinöl und ähnliche Oele erinnert, und angegeben, daſs sich namentlich Pfeffermünzöl, Wachholderöl, Copaivaöl, Lavendelöl, Citronenöl, Thymianöl, Rautenöl, Sadebaumöl, Sternanisöl, Esdragonöl, Rosmarinöl und Bergamotöl ebenso verhalten. — Werden 100 Salzsäure, 25 Braunstein und 6 Terpentinöl in einem Destillationsapparat bis zum beginnenden Sieden erhitzt, so erhält man nach ihm eine zähe gelbe Flüssigkeit, die schwerer ist als Wasser, schwach aromatisch riecht, und bei der Destillation sich unter Entwickelung salzs. Dämpfe und dunkler Färbung zersetzt; Chautard betrachtet sie als identisch mit der von Deville (3) erhaltenen Verbindung $C_{20}H_{12}Cl_4$. — Dem Chlorkalk entsprechend wirke der Bromkalk auf das Terpentinöl und andere flüchtige Oele ein, unter Bildung von Bromoform.

Terpentinöl.

Von dem Terpentinöl war bisher die Chlorwasserstoffverbindung $C_{20}H_{16}$, HCl, von dem isomeren Citronenöl die Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2 HCl dargestellt worden. Nach Berthelot (4) erhält man aus Terpentinöl eine krystallisirte Verbindung von letzterer Zusammensetzung und allen Eigenschaften des mittelst Citronenöls bereiteten Präparats, wenn man einen Monat lang eine Schichte Terpentinöl mit der

(1) Compt. rend. XXXIV, 485; J. pr. Chem. LVI, 238; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 328. — (2) Jahresber. f. 1851, 501. — (3) Ann. ch. phys. [2] LXXV, 37; Berzelius' Jahresber. XXI, 340 f. — (4) Compt. rend. XXXV, 736; Instit. 1852, 369; J. pr. Chem. LVIII, 224; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 350; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 223. Am letzteren Ort giebt Berthelot an, bei Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Citronenöl bilde sich neben der Verbindung $C_{20}H_{16}$, 2HCl auch etwas von der Verbindung $C_{20}H_{16}$, HCl mit allen Eigenschaften der so zusammengesetzten, aus Terpentinöl entstehenden Verbindung; die letztere bilde sich sehr bald bei Einwirkung concentrirter Salzsäure auf Camphen.

Terpentinöl. stärksten wässerigen Salzsäure in Berührung läfst, oder auch durch Sättigen einer Auflösung von Terpentinöl in Alkohol, Aether oder Essigsäure mit Chlorwasserstoffgas, in welchem letzteren Fall eine flüssige Substanz entsteht, die an der Luft innerhalb einiger Stunden zu Krystallen wird. Diese flüssige Substanz betrachtet Berthelot als eine Verbindung in bestimmten Verhältnissen, $C_{20}H_{16}$, 2 HCl + 2 ($C_{20}H_{16}$, HCl). — Er ist der Ansicht, das Terpentinöl verbinde sich mit um so mehr Chlorwasserstoff, je mehr die Einwirkung des letzteren verlangsamt werde.

Berthelot (1) hat ferner die Einwirkung von Hitze, Säuren, verschiedenen Chlormetallen u. a. auf Terpentinöl und auf das s. g. Terpentinölhydrat untersucht. — Dem über die Veränderung des Terpentinöls durch verschiedene Agentien, namentlich Schwefelsäure, Salpetersäure und Chlorwasserstoff, bereits Bekannten fügt er noch folgende Angaben hinzu. 100 Gewichtstheile Terpentinöl absorbiren bei 20° 6 bis 8 Gewichtstheile Fluorborongas unter Röthung, Annahme des Geruchs nach Tereben und Verdickung, und Wärmeentwickelung; wird 1 Vol. Terpentinöl mit 2 Vol. Fluorborongas zusammengebracht, so treten diese Erscheinungen unter so beträchtlicher Wärmeentwickelung ein, dafs die ganze Masse des Oels ins Sieden kommt. Die verdickte Masse zeigt Dichroïsmus, dreht die Polarisationsebene des Lichts nicht mehr und verflüchtigt sich erst bei 300° und darüber. — Bei 100° wandeln die schwachen Mineralsäuren (wie Borsäure), die organischen Säuren (z. B. Oxalsäure, Citronsäure, Essigsäure, Weinsäure) und das Chlorzink, welche Körper sämmtlich bei gewöhnlicher Temperatur auf das Terpentinöl nicht einwirken, dasselbe zu damit isomeren Substanzen um, welche die Polarisationsebene des Lichtes in anderer Weise ablenken, als das ursprüngliche Terpentinöl, und mit Chlorwasserstoff gar nicht oder langsamer eine feste Ver-

(1) In der S. 559 angef. Abhandl.

bindung bilden. Der Erfolg der Einwirkung war hinsichtlich der Art und der Intensität bei Anwendung der verschiedenen Substanzen verschieden; bei allen Versuchen wurde das Terpentinöl mit der anderen Substanz in verschlossenen Gefäfsen erwärmt. Berthelot nimmt an, dafs die hier erhaltenen Resultate auf Contactwirkung beruhen, da die angewendeten Säuren oder das Chlorzink während der ganzen Operation sich mit dem Terpentinöl nicht vereinigen (bei Anwendung des Chlorzinks wurde etwas Wasserstoff frei, welche Erscheinung Berthelot indefs nicht als wesentlich betrachtet). — Bis gegen 240° schien keine andere Substanz auf das Terpentinöl Einwirkung auszuüben. Bei 240 bis 250° beginnt das Terpentinöl sich langsam isomerisch umzuwandeln und sein Rotationsvermögen ein anderes zu werden; auf die Resultate dieser Umwandlung will Berthelot später zurückkommen. Die Gegenwart von Wasser, Chlorcalcium, Chlorstrontium, Chlorammonium oder Fluorcalcium, welche alle in Terpentinöl bei jeder Temperatur unlöslich sind, beschleunigt die Umwandlung sehr deutlich; die von Chlorkalium, Chlornatrium oder Chlorbaryum nur sehr wenig. Terpentinöl.

Das Terpentinölhydrat (Terpin), welches durch Einwirkung von Säuren in der Wärme zu Wasser und Terpinol zerfällt (1), erleidet dieselbe Umwandlung bei Gegenwart von Chlorzink schon bei 100°, für sich bei einer über 200° liegenden Temperatur, bei Gegenwart von Chlorcalcium, Chlorstrontium, Fluorcalcium oder Chlorammonium bei 160 bis 180° (bei der letzteren Temperatur schienen Wasser, Chlorkalium, Chlornatrium und Chlorbaryum ohne Einwirkung zu sein). Es kann sogar unter diesen Umständen noch mehr Wasser austreten, als behufs der Bildung von Terpinol aus dem Terpentinölhydrat nöthig ist.

Hinsichtlich der Einwirkung von Chlorkalk, Chlor, Bromkalk auf Terpentinöl vgl. S. 621.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 726.

Corianderöl. Kawalier (1) hat das Corianderöl untersucht. Das bei Destillation der zerstofsenen Früchte von *Coriandrum sativum* mit Wasser übergehende Oel war bei Einer Darstellung blafsgelblich, stark nach Coriander riechend und schmeckend, von 0,871 spec. Gew. bei 14° und 150° Siedepunkt. Die Zusammensetzung des mit Chlorcalcium getrockneten und dann rectificirten Oels, wie auch des in einer Kohlensäureatmosphäre schon vor dem Sieden abdunstenden drückt Kawalier aus durch $C_{10}H_9O = C_{10}H_8, HO$, und betrachtet dasselbe als das Hydrat eines dem Terpentinöl isomeren Oels; eine der der Formel $C_{10}H_8$ entsprechende Zusammensetzung zeigte das durch wiederholte Destillation des Corianderöls über wasserfreie Phosphorsäure erhaltene, gelbliche, widerlich riechende Destillat. Beim Einleiten von salzs. Gas in mit Eis abgekühltes Corianderöl bildete sich keine krystallisirbare Verbindung; dem mit sodahaltigem Wasser gewaschenen und über Chlorcalcium getrockneten Einwirkungsproduct giebt Kawalier die Formel $C_{40}H_{35}Cl_2O = (C_{20}H_{16}, HO, HCl) + (C_{20}H_{16}, HCl)$. — Bei einer andern Darstellung wurde ein dem vorhergehenden ähnliches Oel erhalten; die Zusammensetzung des aus demselben vor dem Sieden Abdunstenden drückt Kawalier aus durch die Formel $C_{80}H_{66}O_2 = 4\ (C_{20}H_{16}) + 2\ HO = 2\ (C_{20}H_{16}) + 2\ (C_{20}H_{16}, HO)$.

Ingweröl. Papousek (2) untersuchte das bei der Destillation des Ingwers mit Wasser übergehende Oel. Es war gelb, intensiv nach Ingwer riechend, brennend und gewürzhaft schmeckend, bei 246° siedend, von 0,893 spec. Gew. Dem nach dem Entwässern mittelst Chlorcalcium bei 150° daraus abdunstenden farblosen Oel giebt Papousek die Formel $C_{80}H_{69}O_5 = C_{80}H_{64}, 5\ HO$, und betrachtet es als ein Ge-

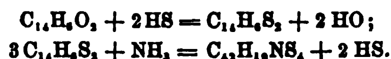
(1) Wien. Acad. Ber. IX, 313; J. pr. Chem. LVIII, 226; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 351; Pharm. Centr. 1852, 746; J. pharm. [3] XXIII, 479. — (2) Wien. Acad. Ber. IX, 315; J. pr. Chem. LVIII, 228; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 352; Pharm. Centr. 1852, 766; J. pharm. [3] XXIII, 465.

menge von Hydraten eines dem Terpentinöl isomeren Oels; bei stärkerem Erhitzen färbte sich das Oel dunkler und Wasser bildete sich. Durch wiederholte Destillation des rohen Oels über wasserfreie Phosphorsäure wurde eine gelbliche Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_{10}H_8$ erhalten. Rohes Ingweröl wurde durch eingeleitetes salzs. Gas auch bei guter Abkühlung gebräunt; dem mit Wasser gewaschenen, mit Wasser destillirten und mittelst Chlorcalcium getrockneten Product giebt Papousek die Formel $C_{80}H_{67}Cl_3 = 3\ (C_{20}H_{16},\ ClH) + C_{20}H_{16}$; der Chlorgehalt wurde indefs nicht direct bestimmt. Ingweröl.

Bittermandelöl und davon sich Ableitendes.

Nach Redwood (1) läfst sich die Verfälschung des Bittermandelöls mit Weingeist nicht wohl durch das spec. Gew., gut aber mittelst Salpetersäure erkennen. Reines Bittermandelöl zeigt mit dem 2fachen Volume Salpetersäure von 1,42 spec. Gew. gemischt ruhige Einwirkung, während bei Gehalt des Oels an 8 bis 10 pC. Weingeist sich bald unter heftigem Aufbrausen rothe Dämpfe entwickeln. In derselben Weise läfst sich mittelst Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. noch eine Beimengung von 2 bis 3 pC. Weingeist im Bittermandelöl erkennen.

Laurent hatte früher (2) unter der Bezeichnung *Hydrure de sulfazobenzoyle* eine bei der Einwirkung von Schwefelammonium auf eine weingeistige Lösung von Bittermandelöl sich bildende Substanz beschrieben, deren Zusammensetzung er als durch die Formel $C_{126}H_{54}N_2S_{12}$ ausgedrückt betrachtete. Nach einer neuen Bestimmung des Gehalts an Stickstoff giebt Laurent (3) dieser Verbindung die Formel $C_{42}H_{19}NS_4$ und erklärt sie für das Product von zwei auf einander folgenden Reactionen:



$$C_{14}H_6O_2 + 2\,HS = C_{14}H_6S_2 + 2\,HO;$$
$$3\,C_{14}H_6S_2 + NH_3 = C_{42}H_{19}NS_4 + 2\,HS.$$

(1) Pharm. J. Trans. XI, 486; Pharm. Centr. 1852, 495. — (2) Instit. 1840, 362; Berzelius' Jahresber. XXI, 359. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 342.

Er vergleicht die Bildung dieser Verbindung der des Thialdins, und schlägt defshalb für die erstere die Bezeichnung *Thiobenzaldin* vor.

Zimmtöl. Mittheilungen über einen krystallinischen Niederschlag, welcher sich aus einer Auflösung von Jod und Jodkalium in Zimmtwasser absonderte, machte Oswald (1).

Nelkenöl. G. van Hees (2) erhielt im Mittel mehrerer, meist mit Amboïna-Nelken angestellter Versuche von 1 Pfund Nelken 2⁷/₈ Unzen Oel, vom mittleren spec. Gew. 1,0375. ¼ Centner *Stipit. Caryophyll.* gab nur 16 Unzen Oel von 1,049 spec. Gew. und in Geruch und Farbe vom ächten Oel abweichend.

Furfurol. Nach Babo (3) bewirkt Chlorzink ebenso wie Schwefelsäure oder Salzsäure die Bildung von Furfurol aus Kleie, und giebt ersteres eine reichlichere Ausbeute, da es auf das Furfurol weniger leicht zersetzend einwirkt. Er empfiehlt, Kleie und Chlorzink (im Verhältnifs 3 bis 2½ zu 1) in so concentrirter Lösung, dafs eine feuchte, sich ballende Masse entsteht, zu destilliren, wo zuerst Wasser, dann Furfurol, später Salzsäure und eine feste Fettmasse (ein Gemenge von Margarinsäure mit einer geringen Menge eines Kohlenwasserstoffs) übergehen. Das durch Leinwand geseihte Destillat wird mit Kali neutralisirt und mit Kochsalz gesättigt rectificirt, und das vom zugleich übergegangenen Wasser getrennte Furfurol über Chlorcalcium getrocknet und nochmals rectificirt; in dem abgeschiedenen Wasser ist noch etwas Furfurol enthalten, welches in Furfuramid verwandelt und in dieser Form zu Gute gemacht werden kann. 6 Pfund Kleie lieferten so 1 bis 2 Unzen und mehr Furfurol; stärkmehlreichere Kleie gab weniger; reines Stärkmehl und Pectin gaben auch mit Chlorzink kein Furfurol. Beim Erhitzen von Kleie mit Chlorcalcium bildete sich kein

(1) Arch. Pharm. [2] LXX, 149; Pharm. Centr. 1852, 924. — (2) Arch. Pharm. [2] LXIX, 41; Pharm. Centr. 1852, 271. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 100.

Furfurol; doch hält es Babo für wahrscheinlich, dafs beim Erhitzen unter höherem Druck es sich doch bilde.

Benzol; daraus sich Ableitendes.

Zinin (1) theilt mit, dafs das *Azobenzid* (2) sich leicht in Benzidin (3) verwandelt, wenn man seine weingeistige Lösung mit schwefliger Säure behandelt; es schlägt sich dabei sogleich das schwefels. Salz dieser Base nieder. Das *Azoxybenzid* (4) verwandelt sich leicht in Benzidin bei der Behandlung seiner weingeistigen Lösung mit reducirenden Mitteln.

Senföl.

Versuche über das Verhalten des flüchtigen Senföls zu organischen Basen sind von Zinin und von Hinterberger angestellt worden.

Zinin (5) erhielt bei der Untersuchung der Einwirkung des Naphtalidins und des Anilins Verbindungen, die nicht basischer Natur zu sein scheinen. — Auf Zusatz von Senföl zu weingeistiger Lösung von Naphtalidin (am besten aus 1 Th. Naphtalidin auf 8 Th. 90procentigen Weingeists) scheiden sich nach einiger Zeit weifse flachnadelige, zu Halbkugeln strahlenförmig gruppirte Krystalle aus, welche $C_{28}H_{14}N_2S_2 = C_{20}H_9N + C_8H_5NS_2$ sind. Diese Verbindung ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in kaltem, löslicher in siedendem starkem Weingeist, schwerlöslich in Aether; bei 130° schmilzt sie zu einer farblosen Flüssigkeit, die zu einer weifsen körnig-krystallinischen Masse erstarrt; bei vorsichtiger Destillation geht ein grofser Theil der Verbindung unzersetzt als farbloses oder schwachgefärbtes Oel über, welches erst nach längerer Zeit körnig-krystallinisch erstarrt. Aus der mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten weingeistigen Lösung krystallisirt die Verbindung unverändert; in heifser concentrirter Salzsäure löst sie sich nicht reichlicher

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 348; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 328; J. pr. Chem. LVII, 177; Pharm. Centr. 1852, 703. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 442. — (3) Vgl. J. pr. Chem. XXXV, 98; Berzelius' Jahresber. XXVI, 593 f. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 442. — (5) Petersb. Acad. Bull. X, 346; J. pr. Chem. LVII, 173; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 346; Pharm. Centr. 1852, 689; Chem. Gaz. 1852, 441.

Senföl. als in Wasser. Durch Salpetersäure wird sie beim Erwärmen zuerst ohne Färbung gelöst, bald aber unter Entwickelung rother Dämpfe zersetzt, und Wasser scheidet dann aus der Flüssigkeit ein gelbes Harz (wenn die saure Lösung bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe gekocht worden war, ein orangegelbes Pulver). Bleioxydhydrat entzieht der Verbindung den Schwefelgehalt; aus der heifsen weingeistigen Lösung des entstehenden Products krystallisirt feinkörnig ein weifser seideglänzender Körper, und aus der rückständigen Lösung scheidet Wasser eine geringe Menge einer salbenartigen Substanz aus. — Bei Mischung äquivalenter Gewichtsmengen von Senföl und Anilin in weingeistiger Lösung (1 Th. Anilin auf 4 Th. 90procentigen Weingeist) tritt bald Erwärmung ein, der Geruch des Senföls wird kaum bemerkbar, und beim Abkühlen scheiden sich feine blättrige Krystalle aus; bei Anwendung verdünnterer Anilinlösung werden die Krystalle, vier- und sechsseitige Tafeln, gröfser. Diese Verbindung ist $C_{20}H_{12}N_2S_2 = C_{12}H_7N + C_8H_5NS_2$. Sie ist geschmacklos, geruchlos und farblos, unlöslich in Wasser, leichtlöslich in Weingeist und in Aether; sie schmilzt bei 95° zu einer durchsichtigen Flüssigkeit, die strahlig-krystallinisch erstarrt. Beim Erhitzen bis zum Kochen entwickelt sich ein lauchartiger Geruch und die Flüssigkeit bleibt dann beim Abkühlen lange zähe; bei der Destillation geht ein lauchartig riechendes, nicht erstarrendes Oel über. Aus der Lösung der Verbindung in erwärmter concentrirter Salzsäure wird sie durch Wasser unverändert abgeschieden; aus weingeistiger, mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzter Lösung krystallisirt sie unverändert. Kalte Salpetersäure von 1,36 spec. Gew. wirkt nicht darauf ein; beim Erwärmen erfolgt Lösung und dann heftige Einwirkung, und aus der gelben Flüssigkeit wird nun durch Wasser eine gelbe harzige Substanz gefällt. Bleioxydhydrat entzieht der Verbindung den Schwefelgehalt; aus der weingeistigen, mit Wasser bis zur selbst beim Kochen dauern-

den Trübung versetzten Lösung des Products scheiden sich beim Erkalten seideglänzende Nadeln aus, und aus der davon getrennten Flüssigkeit fällt Wasser einen zähen harzigen Körper. — Ueber die Einwirkung des Senföls auf andere organische Basen bemerkt Zinin vorerst noch, dafs sich mit Harnstoffen und mit natürlichen nicht flüchtigen Basen keine Senföl-Verbindungen, durch Zusammengiefsen weingeistiger Lösungen und Erwärmen, erhalten liefsen; auch Schwefelkohlenstoff scheint auf diese Basen nicht einzuwirken. Senföl.

Hinterberger (1) untersuchte die Einwirkung des Senföls auf die organischen Basen, welche sich von dem Ammoniak durch Vertretung von Wasserstoff durch Alkoholradicale ableiten. — Senföl absorbirt Aethylamingas unter bedeutender Erwärmung; flüssiges Aethylamin fällt unter Zischen in Senföl; bei Zusatz von Senföl zu flüssigem Aethylamin wird ersteres durch die Heftigkeit der Einwirkung wieder herausgeschleudert. Bei Zuleiten von überschüssigem Aethylamin zu mittelst Eis abgekühltem Senföl entstand eine Flüssigkeit von dünner Syrupconsistenz, dem Geruch nach Aethylamin und gewürzhaftem und bitterem Geschmack; dieselbe wurde bei längerem Stehen rothbraun, schied keine Krystalle ab, gab mit Säuren keine krystallisirbaren Salze, entwickelte bei dem Erhitzen weifse Nebel, die sich zu ölartigen, alkalisch reagirenden, mit Eisenchlorid blutrothe Färbung gebenden Tropfen condensirten. Nach dem Sättigen der syrupdicken Flüssigkeit mittelst eingeleiteten trockenen Chlorwasserstoffgases, Auflösen der noch dickflüssiger gewordenen Masse in wasserfreiem Weingeist und Zusatz von weingeistigem Platinchlorid schieden sich bald gelbe nadelförmige Krystalle ab, und besser ausgebildete setzten sich noch bei längerem Stehen der Mutter-

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 249; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 346; J. pr. Chem. LVIII, 268; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 956; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 107.

Senföl. lauge ab; der Platingehalt dieser luftbeständigen, in Wasser und in Weingeist schwer löslichen Verbindung entsprach der Formel $C_{12}H_{12}N_2S_2$, HCl + $PtCl_2$, und Hinterberger bezeichnet die darin enthaltene, dem Thiosinamin homologe Base $C_{12}H_{12}N_2S_2$, deren Reindarstellung ihm nicht gelang, als *Thiosinäthylamin*. — Zur Darstellung des dem Sinamin homologen *Sinäthylamins* erhitzte Hinterberger Thiosinäthylamin mit Bleioxydhydrat, bis eine filtrirte Probe auf Zusatz von Bleioxydhydrat und Kali nicht mehr schwarz wurde, kochte die erhaltene Masse mit Wasser und dann mit Weingeist aus und verdampfte die erhaltenen Lösungen; der dunkelgelbe syrupartige Rückstand wurde nach einigen Monaten fast ganz krystallinisch und gab nach dem Auspressen zwischen Fliefspapier und Umkrystallisiren aus Aether das Sinäthylamin rein. Dieses krystallisirt in dendritenartig gruppirten Nadeln, schmeckt sehr bitter, löst sich in Weingeist und in Aether (die Lösungen reagiren alkalisch), nicht in Wasser; es schmilzt bei 100° zu einer farblosen Flüssigkeit, die mit einem kalten Körper berührt von der Berührungstelle aus rasch krystallinisch erstarrt. Aus der salzs. Lösung schieden sich auf Zusatz von Platinchlorid rothgelbe federförmige Krystalle ab, deren Platingehalt der Formel $C_{12}H_{10}N_2$, HCl + $PtCl_2$ entsprach. Eine Lösung von Sinäthylamin giebt mit wässerigem Quecksilberchlorid einen weifsen flockigen Niederschlag $C_{12}H_{10}N_2$ + 3 HgCl, der im Wasserbade zu einer gelben harzartigen, krystallinisch erstarrenden Masse schmilzt. — Bei Versuchen, Verbindungen des Senföls mit Methylamin, Propylamin und Amylamin darzustellen, erhielt Hinterberger nur braune syrupdicke Flüssigkeiten; doch schienen ihm die Platindoppelsalze dieser Verbindungen krystallinisch dargestellt werden zu können.

Copaivabalsam. Guibourt (1) hat viele Sorten Copaivabalsam untersucht, um Anhaltspunkte zur Beurtheilung der Reinheit dieser Substanz zu gewinnen.

(1) J. pharm. [3] XXII, 321.

Ueber das Guajakharz und die von demselben gezeigten Farbenwandlungen hat L. E. Jonas (1) Mittheilungen gemacht, denen sich indefs wenig Bestimmtes entnehmen läfst. Er betrachtet die Farbenveränderungen als auf der Bildung von 3 Oxydationsstufen beruhend; durch Einwirkung von Chlor auf die weingeistige Lösung von Guajakharz bilde sich ein in warzenförmigen Krystallen ausscheidender Körper, welchen Jonas als *Guajakharzsäure* bezeichnet. Guajakharz.

W. Mayer (2) hat das Jalappaharz (aus den Wurzeln von *Convolvulus Schiedeanus* oder *Ipomoea Schiedeana*) untersucht, über welches in neuerer Zeit Kayser (3) und Sandrock (4) Resultate mitgetheilt hatten, die unter sich nicht übereinstimmten. Die von Mayer, zunächst in Beziehung auf den in Aether unlöslichen Bestandtheil, gefundenen Ergebnisse stimmen im Wesentlichen mit den von Kayser angegebenen überein. Jalappaharz.

Mayer bereitete den von Kayser als *Rhodeoretin* (5) bezeichneten und als $C_{42}H_{35}O_{20}$ betrachteten in Aether unlöslichen Bestandtheil durch dreimaliges Ausziehen der mit kochendem Wasser erschöpften, getrockneten und gröblich gepulverten Jalappawurzel mit dem zweifachen Gewicht 90 procentigen Weingeists, Versetzen des weingeistigen Auszugs mit Wasser bis zu beginnender Trübung, zweimalige Behandlung der Flüssigkeit mit Knochenkohle, Abdestilliren des Weingeists aus dem Filtrat, wiederholtes Behandeln des gepulverten zurückbleibenden (10 bis 15 pC. vom Gewicht der Wurzel betragenden) gelblichen Harzes mit Aether, Lösung des Rückstandes in möglichst wenig wasserfreiem

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 20; Pharm. Centr. 1852, 460. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 121; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 454; Pharm. Centr. 1852, 897; Chem. Gaz. 1853, 21; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 495; J. pharm. [3] XXII, 463. — (3) Ann. Ch. Pharm. LI, 81; Berzelius' Jahresber. XXV, 663. — (4) Jahresber. f. 1850, 518. — (5) Mayer bemerkt, dafs das Rhodeoretin mit dem Jalapin von Buchner und Herberger und dem Betaharz von Sandrock identisch ist.

Jalappaharz. Weingeist und Fällen durch Zusatz von Aether, und mehrmaliges Wiederholen dieser Lösung und Fällung zur vollständigen Befreiung von dem in Aether löslichen Harz. Das so erhaltene Rhodeoretin ist bei 100° getrocknet spröde, in dünnen Schichten farblos, gepulvert rein weifs; bei geringem Wassergehalt ist es schon unter 100° weich und zu dünnen Fäden ausziehbar; getrocknet erweicht es bei 141° und schmilzt es bei 150° zu gelblicher klarer Flüssigkeit, die bei 155° sich zu zersetzen beginnt. Auf Platinblech erhitzt brennt es mit heller Flamme und läfst es glänzende Kohle zurück. Es ist geruchlos und geschmacklos und reagirt in weingeistiger Lösung schwach sauer; es scheint der wirksame Bestandtheil der Jalappawurzel zu sein. Die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten (vollständige Verbrennung liefs sich mittelst eines Gemenges von 9 chroms. Bleioxyd auf 1 chroms. Kali erhalten) entsprach der Formel $C_{72}H_{60}O_{36} + HO$; das Eine Aeq. Wasser entweicht beim Schmelzen. Das Rhodeoretin löst sich in Wasser sehr wenig, in Weingeist in allen Verhältnissen, nicht in Aether. Es löst sich in Kali, Natron, Ammoniak und Barytwasser, und wird aus diesen Lösungen durch Säuren nicht mehr abgeschieden. In kohlens. Natron und kohlens. Kali löst es sich in der Kälte wenig, leichter beim Kochen, und wird dabei nur langsam zu der in Wasser löslichen Rhodeoretinsäure. In Essigsäure löst es sich leicht, in verdünnter Salpetersäure in der Kälte langsam, in der Wärme rascher, unter Zersetzung; concentrirte Salpetersäure zersetzt es lebhaft. Ueber die Einwirkung der Schwefelsäure vgl. S. 634.

Bei der Lösung in starken Basen nimmt das Rhodeoretin 3 Aeq. Wasser auf und wird es zu *Rhodeoretinsäure*. Zur Darstellung derselben löste Mayer 100 Grm. Rhodeoretin in 1 Pfund Barytwasser unter Erhitzen, fällte aus der erkalteten Lösung den Baryt mittelst Schwefelsäure und die überschüssige Schwefelsäure mittelst kohlens. Bleioxyds, entfernte aus dem Filtrat das Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoffs, und dampfte die farblose Flüssigkeit

im Wasserbade zur Trockne ein. Die Rhodeoretinsäure hat das Ansehen des Rhodeoretins; sie ist stark hygroscopisch, sintert bei 100° etwas zusammen, schmilzt zwischen 100 und 120° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie ist geruchlos, riecht in Wasser gelöst schwach quittenartig und reagirt stark sauer. Bei 100 bis 120° getrocknet ergab sie die Zusammensetzung $C_{72}H_{62}O_{38}+2HO$. Sie löst sich in Wasser und in Weingeist in jedem Verhältnifs, nicht in Aether. Die wässerige Lösung der Säure, wie auch die des neutralen Ammoniaksalzes, wird durch kein neutrales Metallsalz gefällt; basisch-essigs. Bleioxyd fällt weifse voluminöse Flocken. Die Säure treibt aus kohlens. Salzen, namentlich beim Kochen, die Kohlensäure aus. Gegen Essigsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure, wie auch beim Erhitzen für sich, verhält sie sich wie das Rhodeoretin. Durch genaues Neutralisiren der wässerigen Säure mit kohlens. Kali, Abdampfen, und Ausziehen des Rückstands mit Weingeist wurde das Kalisalz erhalten; es ist $C_{72}H_{62}O_{38}$, KO, HO, gelblich, amorph, zwischen 100 und 110° schmelzend, leicht löslich in Wasser zu quittenartig riechender und bitterlich schmeckender Flüssigkeit, schwer löslich in Weingeist. Durch Kochen von Barytwasser mit überschüssigem Rhodeoretin, Versetzen des erkalteten Filtrats mit Barytwasser bis zu schwach alkalischer Reaction, Einleiten von Kohlensäure bis zur Neutralisation, Erwärmen, Filtriren und Abdampfen des Filtrats im Wasserbad wurde ein saures Salz $C_{72}H_{62}O_{38}$, BaO, HO erhalten, welches eine schwach-gelbliche, spröde, durchscheinende, amorphe, bitter schmeckende und quittenartig riechende Masse ist, die zwischen 100 und 110° schmilzt, und sich in Wasser und in Weingeist leicht löst; durch Einwirkung von überschüssigem Barytwasser auf Rhodeoretin wurde in derselben Weise das neutrale Salz $C_{72}H_{62}O_{38}$, 2 BaO mit sonst ähnlichen Eigenschaften erhalten. Durch Kochen von Rhodeoretinsäure mit Kalkmilch, Einleiten von Kohlensäure in das noch heifse Filtrat, und Abdampfen

Jalappaharz.

Jalappaharz. des Filtrats bei 100° wurde das Kalksalz $C_{72}H_{62}O_{38}$, 2 CaO als amorphe, gummiartige, schwach gelbliche Masse erhalten.

Kayser hatte gefunden, dafs das Rhodeoretin in wasserfreiem Weingeist gelöst bei längerer Einwirkung von Chlorwasserstoff zu einem ölartigen Körper, *Rhodeoretinol*, und Zucker zerfällt. Mayer erhielt den als Rhodeoretinol bezeichneten Körper reiner, indem er 30 Grm. Rhodeoretinsäure in 300 Grm. Wasser gelöst zum Kochen erhitzte, 20 Grm. Schwefelsäurehydrat, die mit 200 Grm. Wasser verdünnt worden waren, zusetzte, und längere Zeit kochte oder bei 100° digerirte; es scheiden sich alsbald schwachgelbliche Oeltropfen ab, die nach etwa 12 Stunden unter 15° zu einer weichen fettartigen Masse erstarren; beim Erkalten der sauren Flüssigkeit krystallisirt noch etwas von derselben Substanz in feinen weifsen Nadeln heraus. Für diese Substanz schlägt Mayer die Bezeichnung *Rhodeoretinolsäure* vor, da sie entschieden saure Eigenschaften besitzt. Dieselbe krystallisirt aus wässeriger sehr verdünnter Lösung in mikroscopischen garbenförmig vereinigten Nadeln, die in Masse blendend weifs erscheinen; aus Weingeist oder Aether krystallisirt sie nicht. Bei 25° erweicht sie; bei 40 bis 45° schmilzt sie zu einem gelblichen Oel, welches undeutlich krystallinisch erstarrt. Sie reagirt sauer, schmeckt kratzend und bitterlich, ist für sich geruchlos, in Wasser geschmolzen der *Siliqua dulcis* ähnlich riechend. Sie löst sich wenig in reinem, leichter in säurehaltendem Wasser, leicht in Alkohol, weniger in Aether. Sie scheint unzersetzt verflüchtigt werden zu können. Durch concentrirte Schwefelsäure wird sie erst gelblich, dann amaranthroth gefärbt (1). Sie treibt aus kohlens. Salzen die Kohlensäure aus, und bildet mit Basen Salze (2). Die bei 100° ge-

(1) Das Rhodeoretin wird durch concentrirte Schwefelsäure nach 10 bis 15 Minuten unter amaranthrother Färbung gelöst; die Färbung geht nach einigen Stunden in Braun über; es bilden sich dabei zuerst Rhodeoretinolsäure und Zucker, und die erstere bringt dann mit Schwefelsäure die rothe Färbung hervor. — (2) Die Alkalisalze der Rhodeore-

trocknete Rhodeoretinolsäure ergab die Zusammensetzung $C_{36}H_{34}O_{10}$. Gleichzeitig mit ihr bildet sich aus der Rhodeoretinsäure auch Zucker, welcher aus der von der Rhodeoretinolsäure getrennten Flüssigkeit nach Entfernung der Schwefelsäure mittelst kohlens. Bleioxyds und des Bleioxyds mittelst Schwefelwasserstoffs, endlich nach Entfernung der noch vorhandenen Rhodeoretinolsäure durch Schütteln mit Aether, beim Abdampfen als syrupdicke, nicht krystallisirende, bräunliche Masse erhalten wurde, die mit alkalischer Kupferoxydlösung die Zuckerreaction gab, mit Hefe zusammengebracht in geistige Gährung kam, und eine Barytverbindung $C_{12}H_{11}O_{11}$, BaO gab (1). Die Spaltung der Rhodeoretinsäure geht vor sich nach der Gleichung: $C_{72}H_{64}O_{40} + 6\ HO = C_{36}H_{34}O_{10} + 3\ C_{12}H_{12}O_{12}$ (die Menge der gebildeten Rhodeoretinolsäure entsprach dieser Gleichung); dieselbe Spaltung wird durch die Einwirkung von Salzsäure oder Emulsin hervorgebracht. — Bei Einwirkung von Salpetersäure auf Rhodeo- Jalappaharz.

tinolsäure sind leicht löslich, die Erdsalze schwerer löslich in Wasser und in Weingeist. Die Salze mit Bleioxyd, Silberoxyd und Kupferoxyd sind unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Weingeist. Das Barytsalz wurde erhalten durch Versetzen der weingeistigen Lösung der Säure mit Barytwasser bis zu schwach alkalischer Reaction, Einleiten von Kohlensäure in die kochende Flüssigkeit, und heiſs Filtriren; das Filtrat erstarrt beim Erkalten zu einem Brei von Krystallen, die nach dem Auspressen und Umkrystallisiren aus Weingeist mikroscopische Nadeln sind, und bei 100° getrocknet die Zusammensetzung $C_{36}H_{33}O_{9}$, BaO haben. Durch Fällung des neutralen Ammoniaksalzes mit salpeters. Silberoxyd wurde ein leicht zersetzbares, weiſses voluminöses Silbersalz $C_{36}H_{33}O_{9}$, AgO erhalten; durch Fällung von einfach-essigs. Bleioxyd durch rhodeoretinols. Ammoniak ein weiſser voluminöser Niederschlag, im leeren Raum getrocknet eine gelbliche hornartige Masse, $2\ C_{36}H_{33}O_{9}$, 3 PbO; durch Fällung von neutralem rhodeoretinols. Ammoniak mittelst essigs. Kupferoxyds, Waschen des Niederschlags mit Wasser und Trocknen desselben über Schwefelsäure und dann bei 100° ein blaugrünes, bei 110° schmelzendes, amorph erstarrendes Salz $2\ C_{36}H_{33}O_{9}$, 3 CuO. — (1) Aus Traubenzucker erhielt Mayer in derselben Weise (durch Lösen in Weingeist, Fällen mit einer unzureichenden Menge von Barythydrat, das in verdünntem Weingeist gelöst war, Auswaschen des Niederschlags mit starkem Weingeist und Trocknen im leeren Raum) eine Barytverbindung, die gleichfalls die Zusammensetzung $C_{12}H_{11}O_{11}$, BaO ergab.

Jalappaharz. retinsäure und Rhodeoretinolsäure bildet sich Oxalsäure und eine stickstofffreie, der Fettsäure mindestens sehr ähnliche Säure, welche Mayer als *Ipomsäure* (1) bezeichnet. Uebergiefst man Rhodeoretinsäure (oder auch Rhodeoretinolsäure) mit Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. (2), so findet schon in der Kälte nach einiger Zeit ziemlich lebhafte Einwirkung statt, unter Wärmeentwickelung und Bildung salpetriger Dämpfe; durch Erwärmung wird die Einwirkung beschleunigt und verstärkt. Wenn die erste Einwirkung vorüber ist, erwärmt man das Ganze 6 bis 8 Stunden in unvollkommen geschlossenen Gefäfsen im Wasserbad, verdampft dann die Salpetersäure unter öfterem Zusatz von Wasser, und wascht den gelblichen Rückstand, der beim Erkalten krystallinisch und beinahe fest wird, mit kaltem Wasser aus, wo sich Oxalsäure nebst einer geringen Menge einer gelben unkrystallisirbaren Substanz auflöst und Ipomsäure als ein weifser flockiger Körper zurückbleibt. Diese wird durch Auswaschen mit kaltem Wasser, nochmaliges mehrstündiges Behandeln mit Salpetersäure, Verjagen der letzteren und Umkrystallisiren aus möglichst wenig siedendem Wasser gereinigt. Sie zeigt dann weifse mikroscopisch feine Nadeln, manchmal auch dünne Blättchen; sie ist geruchlos, schmeckt stechend sauer, reagirt schwach sauer. Sie sublimirt bei vorsichtigem Erhitzen zu feinen Nadeln; ihr Dampf wirkt eingeathmet kratzend und riecht wie der von fetten Säuren. Sie schmilzt bei 104° (die Fettsäure nach Mayer's Bestimmung bei 127°) zu einem farblosen,

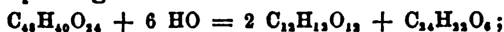
(1) Sandrock (Jahresber. f. 1850, 519) brauchte diese Bezeichnung für eine andere Substanz. — (2) Die Einwirkung rauchender Salpetersäure ist lebhafter, aber von demselben Erfolg begleitet. Rhodeoretinsäure wird durch Salpetersäure von 1,16 bis 1,18 spec. Gew. zu Rhodeoretinolsäure und Zucker, welche Körper Mayer überhaupt als die ersten Zersetzungsproducte bei Einwirkung von Salpetersäure auf Rhodeoretinsäure betrachtet. Mayer giebt für die Zersetzung der Rhodeoretinsäure die Gleichung $C_{72}H_{64}O_{40} + 24NO_5 = 3C_{10}H_9O_4 + 21C_2HO_4 + 16HO + 24NO_2$, für die der Rhodeoretinolsäure: $C_{36}H_{34}O_{10} + 6NO_5 = 3C_{10}H_9O_4 + 3C_2HO_4 + 4HO + 6NO_2$.

krystallinisch erstarrenden Oel. Die Zusammensetzung der bei 100° getrockneten Ipomsäure stimmt mit der der Fettsäure, $C_{10}H_9O_4$ oder $C_{20}H_{18}O_8$, überein. Sie löst sich wenig in kaltem, leicht in siedendem Wasser, leicht in Weingeist und in Aether. Salpetersäure verändert sie bei mehrtägiger Einwirkung bei 100° nicht. Die Ipomsäure bildet mit den meisten Basen in Wasser schwer lösliche Salze; nur die ipoms. Alkalien sind leicht löslich. Bei dem Abdampfen oder Verdunsten der Lösung von Ipomsäure in Ammoniak entweicht fortwährend Ammoniak, und saures ipoms. Ammoniak scheidet sich in weifsen blumenkohlartigen Vegetationen aus. Die Lösung von ipoms. Ammoniak giebt mit Chlorcalcium einen erst nach längerem Stehen krystallinisch werdenden Niederschlag, mit Eisenchlorid fleischrothe Fällung, mit salpeters. Silberoxyd einen weifsen Niederschlag $C_{10}H_8O_3$, AgO, mit essigs. Kupferoxyd einen blaugrünen und mit essigs. Bleioxyd einen weifsen Niederschlag von entsprechender Zusammensetzung, mit Platinchlorid einen gelben, in kochendem Wasser löslichen Niederschlag. Jalappaharz.

Laurent (1) schlägt für die meisten der von Mayer untersuchten Substanzen andere Formeln vor; nach seiner Vermuthung ist :

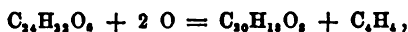
Rhodeoretin (bei 150°)	$C_{48}H_{40}O_{24}$	Rhodeoretinolsäure	$C_{24}H_{22}O_6$
Rhodeoretinsäure	$C_{48}H_{42}O_{26}$	Ipomsäure	$C_{20}H_{18}O_8$

Die Spaltung des Rhodeoretins wäre :



$$C_{48}H_{40}O_{24} + 6\ HO = 2\ C_{12}H_{12}O_{12} + C_{24}H_{22}O_6;$$

die Umwandlung der Rhodeoretinolsäure durch Salpetersäure :



$$C_{24}H_{22}O_6 + 2\ O = C_{20}H_{18}O_8 + C_4H_4,$$

wo die Gruppe C_4H_4 zu Oxalsäure würde.

Payen hat eine Reihe von Mittheilungen über das Caoutchouc, das geschwefelte Caoutchouc und die Gutta-Percha gemacht. Caoutchouc.

(1) Compt. rend. XXXV, 379; Instit. 1852, 303; J. pr. Chem. LVIII, 18; Pharm. Centr. 1853, 47.

Caoutchouc. In der ersten Mittheilung (1) bespricht er das gewöhnliche Caoutchouc. Er unterscheidet unter den Varietäten, welche der Handel bietet : 1) weifses undurchsichtiges in Massen von verschiedener Gröfse; 2) solches in unregelmäfsigen, schwach-gelblichen, durchscheinenden Blättern; 3) bräunlich-graues undurchsichtiges in dicken Blättern oder kuglichen (hohlen oder massiven) Massen; 4) braunes, mehr oder weniger durchscheinendes in denselben Formen, welches in dünnen Schichten fahlgelb ist. — Das Caoutchouc zeigt unter dem Mikroscop zahlreiche, unter sich zusammenhängende, unregelmäfsig zugerundete Poren, in welche Flüssigkeiten eindringen können, die das Caoutchouc selbst nicht auflösen. So zeigten dünne Schnittchen von den zwei ersten Varietäten des Caoutchoucs nach 30tägigem Liegen in Wasser eine Gewichtszunahme von 18,7 und von 26,4 pC., und die erstere Probe eine Volumzunahme von 15,8 pC. Ein solches Eindringen von Wasser kann selbst in dicke Schichten vor sich gehen; das eingedrungene Wasser, welches das Caoutchouc weifs und undurchsichtig macht, entweicht nur sehr langsam, wobei das Caoutchouc wieder gefärbt und durchscheinend wird. Wasserfreier Weingeist dringt gleichfalls leicht, namentlich bei 78°, in Caoutchouc ein; dünne Schnittchen des letzteren, während 8 Tagen in Weingeist wiederholt bis zum Kochen desselben erhitzt, wurden undurchsichtig, nahmen an Länge um 4,6, an Volum um 9,4 pC. zu, und zeigten sich (selbst in der Flüssigkeit befindlich) klebrig; ihr Gewicht nahm zu im Verhältnifs = 100 : 118,6, doch hatten sie an den Weingeist 2,1 pC. einer fetten, schmelzbaren, fahlgelben Substanz abgegeben; nach dem Verdampfen des Weingeists waren die Schnittchen durchsichtiger und unter sich stärker klebend, als ursprünglich. — Aether, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff und Gemenge dieser Flüssigkeiten unter

(1) Compt. rend. XXXIV, 2; Dingl. pol. J. CXXIII, 383; J. pr. Chem. LV, 273; Pharm. Centr. 1852, 81; Chem. Gaz. 1852, 176.

sich oder mit andern dringen rasch in die Poren des Caoutchoucs ein, schwellen es auf, und bringen eine scheinbare Auflösung hervor, die aber nur ein Gemenge der Lösung Eines Theils mit dem stark aufgequollenen andern Theile ist. Durch öfteres Erneuern der Flüssigkeit ohne Umrühren kann man den gelösten Theil von dem nur aufgequollenen trennen; je nach der Varietät des Caoutchoucs und der Art des Lösungsmittels schwankt die Menge des gelösten Theils zwischen 30 und 70 pC. Das Ungelöste ist weniger klebend, zäher und hält den gröfsten Theil der färbenden braunen Substanz zurück; das Gelöste, namentlich das zuerst sich Lösende, ist klebriger, weicher, weniger elastisch. Wasserfreier Aether entzieht durchscheinendem amberfarbigem Caoutchouc 66 pC. weifse Substanz, und das Rückständige ist fahl gefärbt. Wasserfreies frisch rectificirtes Terpentinöl entzieht gewöhnlichem braunem Caoutchouc 49 pC. amberfarbige Substanz, und der Rückstand ist durchscheinend und braun; enthält das Terpentinöl auch nur Spuren harzartiger Substanz, so wird das Gelöste und das Ungelöste klebrig und das erstere bleibt lange Zeit zähe. Bei Einwirkung von Terpentinöldampf auf Caoutchouc wird letzterem ein flüchtiges Oel entzogen, welches aus dem condensirten Product durch Erhitzen desselben in einer Retorte im Wasserbad dargestellt werden kann, farblos ist und stark nach gewöhnlichem Caoutchouc riecht. — Das Ungelöstbleibende schwillt bei Einwirkung des Lösungsmittels stark auf; bei Anwendung von Benzol, wasserfreiem Aether oder einer Mischung von 100 Schwefelkohlenstoff mit 4 wasserhaltigem Aether wurde das Volum des Rückstands zum 27fachen von dem des ursprünglich angewendeten Caoutchoucs. Eine Mischung von 6 Volumen wasserfreiem Aether mit 1 Volum wasserfreiem Alkohol schwellt das Caoutchouc zum 4fachen seines ursprünglichen Volums auf, und es löst sich nur der weniger zähe, sehr klebrige Theil. In rectificirtem Steinöl zeigte das in der Kälte Ungelöstbleibende das 30fache Volum von dem

Caoutchouc.

Caoutchouc. des angewendeten Caoutchoucs. — Das Ungelöstbleibende zeigt unter dem Mikroscop netzförmige Structur, und die einzelnen Fasern sind durch Absorption der angewendeten Lösungsmittel angeschwollen und ziehen sich beim Verdampfen der letzteren zusammen. — Das beste Lösungsmittel für Caoutchouc ist eine Mischung von 6 bis 8 Theilen wasserfreien Alkohols auf 100 Schwefelkohlenstoff; setzt man zu einer Lösung von Caoutchouc in dieser Mischung das zweifache Volum an wasserfreiem Weingeist, so schlägt sich alles Caoutchouc nieder (die überstehende Flüssigkeit enthält den gröfsten Theil des Schwefelkohlenstoffs, des Weingeists, der fetten und der färbenden Substanzen) und löst sich bei Zusatz von Schwefelkohlenstoff wieder auf; durch öftere Wiederholung dieses Verfahrens kann man das Caoutchouc reiner erhalten. Payen theilt mit, dafs man in Gérard's Etablissement (in Grenelle), um das Caoutchouc in Fäden zu ziehen, es mittelst einer Mischung aus 100 Th. Schwefelkohlenstoff auf 5 Th. gewöhnlichen (85 procentigen) Weingeist in Form eines Teigs bringt (das in dem Weingeist enthaltene Wasser verhindert die vollständigere Lösung), und dafs Gérard ein Mittel, die Fäden feiner zu erhalten, darin fand, dafs ein bei 100° gespannter Caoutchoucfaden die ihm gegebene Extension dauernd behält. — Nach Payen enthält das käufliche Caoutchouc in wechselnden Verhältnissen: 1) leicht lösliches, ductiles, klebriges Caoutchouc; 2) einen zähen, elastischen, wenig löslichen Bestandtheil; 3) fette Substanzen; 4) ein flüchtiges Oel; 5) eine färbende Substanz; 6) stickstoffhaltige Bestandtheile (einer derselben löst sich mit den Fetten in wasserfreiem Weingeist, und kann durch seine Löslichkeit in Wasser von den Fetten getrennt werden); 7) Wasser, dessen Gehalt sich bis zu 26 pC. belaufen kann.

In einer zweiten Mittheilung (1) giebt Payen die Resultate seiner Versuche über das vulkanisirte oder ge-

(1) Compt. rend. XXXIV, 453; Instit. 1852, 97; Dingl. pol. J. CXXIV, 131; J. pr. Chem. LVI, 196; Pharm. Centr. 1852, 821; Chem. Gaz. 1852, 193.

schwefelte Caoutchouc (1), welches sich namentlich durch Beibehaltung seiner Elasticität innerhalb weiterer Temperaturgrenzen vor dem gewöhnlichen auszeichnet. — Läfst man während 2 bis 3 Stunden eine 2 bis 3 Millimeter dicke Caoutchoucplatte in geschmolzenem Schwefel von 112 bis 116°, so dringt dieser wie eine andere Flüssigkeit, aber rascher, in das Caoutchouc ein, und das Gewicht desselben nimmt um 10 bis 15 pC. zu. Das Caoutchouc zeigt dann noch dieselben Eigenschaften wie gewöhnliches, nur ist es weniger porös; der Schwefel ist nur mechanisch zwischengelagert. Erwärmt man es nun auf 135 bis 160°, so wird es in wenigen Minuten umgewandelt und nimmt es die ausgezeichnete Weichheit und Elasticität an; bei zu langem Erwärmen, oder durch Eintauchen in geschmolzenen Schwefel von 135 bis 160° verliert es diese Eigenschaften wieder und wird es hart und brüchig; im letzteren Fall kann, bei 24stündigem Eintauchen, der Schwefelgehalt des Products 48 pC. betragen. Während die Umwandlung vor sich geht, findet eine schwache aber stetige Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas statt (2); der flüssige Schwefel kann selbst bei 150° ein dem seinen gleiches Volum dieses Gases absorbiren, welches bei dem Abkühlen und Krystallisiren frei wird und, theilweise in Blasen durch den Schwefel eingeschlossen, das Volum des Schwefels vermehrt, so dafs dieses nun nach dem Krystallisiren um 15 bis 20 pC. gröfser ist, als ursprünglich. — Man kann auch das Caoutchouc mechanisch mit 10 bis 20 pC. seines Gewichts an fein gepulvertem Schwefel mengen, und bei dem Erwärmen auf 130 bis 160° tritt die Umwandlung ein. — Wurde der richtige Zeitpunkt bei der Erwärmung nicht überschritten, so enthält das Product 1 bis 2 pC. Schwefel in inniger

Caoutchouc.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 742 f. — (2) Zugleich trennt sich eine äquivalente Gewichtsmenge organischer Substanz, die reicher an Kohlenstoff ist, als das Caoutchouc, und die man mit heifser Lösung von ätzendem Kali oder Natron (welche das geschwefelte Cautchouc nicht angreift) ausziehen kann.

Caoutchouc. Verbindung mit der organischen Substanz (1) und den Ueberschufs nur mechanisch eingemengt; letzterer wird beim Gebrauch des geschwefelten Caoutchoucs allmälig daraus entfernt. Schneller geht diese Entfernung des überschüssigen Schwefels durch Lösungsmittel (2) vor sich, wobei das geschwefelte Caoutchouc aufschwillt. Bei Einwirkung von Aether wird der überschüssige Schwefel allmälig an der Oberfläche des Caoutchoucs in rhombischen Pyramiden abgelagert; bei Einwirkung von Flüssigkeiten, die den Schwefel in gröfserer Menge lösen (3), findet diese Erscheinung nicht statt. Bei Einwirkung von Aether oder von Schwefelkohlenstoff gehen auch 4 bis 5 pC. des Caoutchoucs in die Flüssigkeit über, theils gelöst, theils aufgequollen (vgl. S. 638 f.); dieses Caoutchouc stammt aus den inneren Schichten, wo der Schwefel nicht genügend einwirkte. — Auch das geschwefelte Caoutchouc besteht noch aus zwei Substanzen von verschiedener Cohäsion und Löslichkeit; bei zweimonatlichem Einwirken einer Mischung von 10 Schwefelkohlenstoff und 1 wasserfreiem Alkohol löst sich Schwefel, der aus dem Abdampfrückstand der Lösung durch Aetznatron ausgezogen werden kann, und eine wenig zusammenhängende, gelbliche, durchscheinende Substanz; das Ungelöste ist fester zusammenhängend, dunkler braun und weniger durchscheinend. Eine Probe geschwefelten Caoutchoucs enthielt, abgesehen von dem Gehalt an fetter Substanz, 65 pC. des unlöslichen Bestandtheils, 25 pC. des löslichen Bestandtheils und 10 pC. überschüssigen Schwefel. — Der überschüssige Schwefel macht, dafs geschwefeltes Caoutchouc auf damit in Berührung befindliche Metalle, namentlich bei höherer Temperatur, einwirkt. — Bei vergleichenden Versuchen absorbirte gewöhnliches Caoutchouc während 2 Monaten 20 bis 26 pC. Wasser, geschwefeltes 4,

(1) Payen überzeugte sich, dafs die mit dem Schwefel verbundene organische Substanz noch Kohlenstoff und Wasserstoff in dem Aequivalentverhältnifs wie 8 zu 7 enthält. — (2) So wirken auch Lösungen von Aetzkali und Aetznatron, namentlich heifse. — (3) Vgl. S. 334.

vom überschüssigen Schwefel befreites 6. An mit Wasser gefüllten, 2 Millimeter starken, auf das Doppelte ihres Durchmessers aufgetriebenen Ballons verdunsteten in 24 Stunden auf das Quadratmeter 23 Grm. Wasser bei gewöhnlichem Caoutchouc, 4 Grm. bei geschwefeltem; mit Luft gefüllte, eben so stark aufgetriebene Ballons verloren während 8 Tagen, so viel sich wahrnehmen liefs, Nichts. Caoutchouc.

Parkes' Verfahren zur Schwefelung des Caoutchoucs (1) ist, wie Payen mittheilt, von Gérard dahin verbessert worden, dafs man das in eine Mischung von 100 Schwefelkohlenstoff auf 2,5 Halb-Chlorschwefel getauchte Caoutchouc nach 1 bis 2 Minuten herausnimmt und sogleich in Wasser taucht, um eine allzustarke Einwirkung des Chlorschwefels auf die Oberfläche des Caoutchoucs zu verhindern. Ein noch vortheilhafteres Verfahren Gérard's bestehe darin, das zu schwefelnde Caoutchouc 3 Stunden lang in einer Lösung von Mehrfach-Schwefelkalium von 25° Baumé in einem verschlossenen Gefäfs bei 140° eingetaucht zu halten, dann in alkalischer Flüssigkeit und zuletzt in reinem Wasser zu waschen; die Einmengung von überschüssigem Schwefel werde so vermieden, und gleichmäfsige Schwefelung erzielt.

Eine dritte Mittheilung Payen's endlich betrifft die Gutta-Percha (2). — Die Gutta-Percha, wie sie im Handel vorkommt, beginnt bei 48° weich und teigig zu werden. Sie ist porös; sind ihre Poren durch starkes Zusammendrücken verkleinert oder durch längeres Eintauchen in Wasser mit diesem angefüllt, so sinkt sie in Wasser unter. Lösungen von Alkalien, selbst concentrirte Aetzlaugen, Ammoniak, Salzlösungen, mit Kohlensäure beladenes Wasser, organische Säuren und verdünnte Mineralsäuren wirken darauf nicht ein; verdünnter Weingeist löst daraus nur Gutta-Percha.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 743. — (2) Compt. rend. XXXV, 109; J. pharm. [3] XXII, 172; J. pr. Chem. LVII, 152; Dingl. pol. J. CXXVI, 115; Pharm. Centr. 1852, 780; Chem. Gaz. 1852, 353.

Gutta-Percha.

Spuren; Olivenöl löst nur in der Hitze geringe Mengen, die sich in der Kälte wieder ausscheiden. Schwefelsäurehydrat zersetzt sie unter brauner Färbung und Entwickelung schwefliger Säure; concentrirte Salzsäure greift sie bei 20° langsam an, färbt sie dann dunkler braun und macht sie brüchig; concentrirte Salpetersäure wirkt lebhaft darauf ein, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe, wobei die Masse bräunlichroth und teigig, dann fest und zerreiblich wird. Wasserfreier Weingeist oder Aether löst selbst beim Erhitzen nur 15 bis 20 pC.; bei monatelangem Einwirken von wasserfreiem Weingeist auf fein zertheilte Gutta-Percha setzen sich auf dieser Kryställchen der unten zu beschreibenden weifsen harzartigen Substanz ab. Benzol und Terpentinöl lösen in der Kälte einen Theil der Gutta-Percha, beim Erhitzen fast die ganze Masse. Schwefelkohlenstoff und Chloroform lösen die Gutta-Percha schon in der Kälte, und bei dem Verdampfen der filtrirten Lösung bleibt die Gutta-Percha gereinigt und weifs, im Uebrigen mit den ursprünglichen Eigenschaften zurück. Beim Erhitzen schmilzt sie, und kann sie ohne erhebliche Färbung zum Sieden kommen; es geht eine zuerst beinahe farblose, später gelblich-braun gefärbte Flüssigkeit über, und bleibt ein geringer kohliger Rückstand. — Erhitzt man während mehrerer Stunden in dünne Blättchen zerschnittene Gutta-Percha mit dem 15- bis 20fachen Volum wasserfreien Weingeists bis zum Siedepunkt des letzteren, so scheiden sich aus der siedend filtrirten und in verschlossenem Gefäfse aufbewahrten Flüssigkeit nach 12 bis 36 Stunden weifse opalisirende Körnchen ab, die unter dem Mikroscop betrachtet an der Oberfläche krystallinisch sind, und aus einem durchscheinenden gelblichen Kern (dem *Fluavil*) und einer weifsen Hülle (dem *Krystalban* oder *Alban*) bestehen; wasserfreier Weingeist löst in der Kälte nur den gelblichen Kern. Den bei wiederholter Behandlung der Gutta-Percha mit siedendem Weingeist bleibenden Rückstand bezeichnet Payen als *reine Gutta*. Auch durch Behandlung sehr fein

zertheilter Gutta-Percha mit kaltem Aether läfst sie sich in reine Gutta und die beiden andern in Aether löslichen harzartigen Bestandtheile zerlegen. — Die *reine Gutta* macht 75 bis 82 pC. von der ganzen Gutta-Percha aus, deren hauptsächlichste Eigenschaften sie besitzt. Sie ist weifs, bei 100° durchscheinend (bei welcher Temperatur alle ihre Theile innig zusammenhängend werden), undurchsichtig oder halb-durchscheinend bei gewöhnlicher Temperatur, wenn Luft oder eine Flüssigkeit in die Poren eintritt. In dünnen Schichten ist sie bei + 10 bis 30° biegsam, zähe, wenig elastisch; über 50° wird sie weich und klebend, bis sie bei 100 bis 110° eine Art teigiger Schmelzung zeigt; bei stärkerem Erhitzen wird sie flüssig, kommt sie ins Kochen und giebt sie ein brenzliches Oel und Kohlenwasserstoffe. Sind ihre Poren mit Wasser gefüllt, so sinkt sie in dieser Flüssigkeit unter. Sie löst sich nicht in Weingeist oder Aether, in Benzol sehr wenig bei 0°, mehr bei höherer Temperatur (die bei 30° gesättigte Lösung in Benzol gesteht beim Erkalten zu einer halb-durchsichtigen Masse; aus der Lösung in Benzol wird die Gutta durch Zusatz von Weingeist gefällt). Sie löst sich wenig in Terpentinöl von 0°, leicht in heifsem; sie löst sich in der Kälte in Chloroform und Schwefelkohlenstoff. — Nach mehrmonatlichem Aufbewahren reiner (vielleicht etwas Aether in ihren Poren enthaltender) Gutta in einem verschlossenen Gefäfse bei 20 bis 28° zeigte sich dieselbe verändert, brüchig, stechend riechend, in Aether theilweise löslich; bei Behandlung mit Schwefelkohlenstoff löste sie sich nun nur theilweise. Auch durch Einwirkung von Sonnenlicht auf Gutta-Percha bei feuchter Luft wird dieselbe entfärbt und zum grofsen Theil in Aether löslich. Mineralsäuren wirken auf die reine Gutta in ähnlicher Weise ein, wie auf die gewöhnliche Gutta-Percha. — Die weifse harzartige Substanz, das *Krystalban* oder *Alban*, ist zu 14 bis 16 pC. in der Gutta-Percha enthalten; wie oben angegeben dargestellt bildet es nach dem Waschen mit Weingeist

Gutta-Percha.

Gutta-Percha. und aus wasserfreiem Weingeist umkrystallisirt strahlige Blättchen. Zwischen 0 und 100° verändert es sich nicht bemerkbar; bei 160° beginnt es zu schmelzen und bei 175 bis 180° ist es ein farbloses Oel, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen rissigen Masse von gröfserem spec. Gew. als Wasser erstarrt. Die krystallisirte Substanz ist leichtlöslich in Terpentinöl, Benzol, Schwefelkohlenstoff, Aether und Chloroform, und scheidet sich beim Verdunsten der beiden letzteren Lösungen wieder krystallinisch ab; in Weingeist von 75° löst sie sich reichlich, in Wasser, Lösungen von Alkalien und verdünnten Säuren gar nicht. Concentrirte Schwefelsäure und Salpetersäure wirken darauf ähnlich wie auf die reine Gutta ein; Salzsäure wirkt nicht darauf ein. — Die gelbe harzartige Substanz, das *Fluavil*, beträgt 4 bis 6 pC. der Gutta-Percha; sie ist etwas schwerer als Wasser, bei 0° hart und brüchig, bei höherer Temperatur weich, bei 50° teigartig, bei 100 bis 110° flüssig; stärker erhitzt siedet sie und wird sie unter Bräunung und Entwickelung von sauren Dämpfen und Kohlenwasserstoffen zersetzt. Sie hält den Weingeist, in welchem sie gelöst war, hartnäckig zurück; sie löst sich in der Kälte in Weingeist, Aether, Benzol, Terpentinöl, Schwefelkohlenstoff, Chloroform, und bleibt beim Verdunsten der Lösungen als amorphe Masse zurück. Schwefelsäure und Salpetersäure wirken auf sie ähnlich ein, wie auf die vorhergehenden Substanzen; Salzsäure zeigt selbst concentrirt keine Einwirkung.

Naphtalin; davon sich Ableitendes. Nach Zinin (1) läfst sich das *Seminaphtalidin* (2) durch wiederholte abwechselnde Krystallisation aus Weingeist und Wasser vollkommen farblos erhalten; aus Weingeist krystallisirt es in langen glänzenden Nadeln. Das schwefels. Salz ist schwerer löslich in Wasser als die reine Base; es bildet kleine weifse Schuppen, $C_{10}H_5N, HO, SO_3$. Die früher am Seminaphtalidin beobachtete kupferrothe Fär-

(1) In der S. 627 unter (1) angef. Abhandl. — (2) Vgl. Instit. 1844, 376; Berzelius' Jahresber. XXV, 541.

bung rührte von einem in geringer Menge beigemischten Körper her, welcher in Weingeist viel leichter löslich ist und aus Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, die beim Erhitzen erst zu rother Flüssigkeit schmelzen und dann unter theilweiser Zersetzung destilliren, aber nicht verpuffen.

Wachs- und harzartige Substanzen aus Braunkohlen.

L. Brückner (1) untersuchte die wachs- und harzartigen Substanzen, die aus einigen eigenthümlichen Arten erdiger Braunkohle von Gerstewitz bei Weifsenfels durch Aether ausgezogen oder durch Destillation erhalten werden können. — Der gelblich-braune Abdampfrückstand des ätherischen Auszugs von einer gelblich-braunen Varietät wurde wiederholt mit 80procentigem Weingeist behandelt, wo eine den Halbharzen ähnliche, als *Leukopetrin* bezeichnete Substanz ungelöst blieb, die in siedendem wasserfreiem Weingeist in geringer Menge löslich war, daraus in büschelförmig gruppirten Nadeln krystallisirte, über 100° schmolz, und die Zusammensetzung $C_{50}H_{42}O_3$ ergab. Das in 80procentigem Weingeist Gelöste bestand aus wachsartigen Substanzen, die sich beim Erkalten der siedend heifs filtrirten Flüssigkeit gallertartig ausschieden, und aus harzartigen Stoffen, deren einer aus der concentrirteren und erkalteten Flüssigkeit mittelst weingeistigen essigs. Bleioxyds ausgefällt wurde. Dieser letztere harzartige Stoff bildete, aus dem Bleiniederschlag durch concentrirte Essigsäure abgeschieden und aus Weingeist umkrystallisirt, kleine Nadeln; seine Lösung wurde durch weingeistiges essigs. Kupferoxyd schmutzig grün gefällt; beim Abdampfen seiner Lösung in weingeistigem Ammoniak entwich alles Ammoniak; Brückner drückt die Zusammensetzung des an Basen gebundenen Stoffs durch $C_{24}H_{21}O_7$ aus und bezeichnet ihn als *Georetinsäure*. Aufser der Georetinsäure waren in der kalten weingeistigen Flüssigkeit wenigstens noch zwei durch essigs. Bleioxyd nicht fällbare Harze enthalten, deren eins sich beim allmäligen Verdunsten des

(1) J. pr. Chem. LVII, 1; im Ausz. J. pharm. [3] XXIII, 391.

Wachs- und harzartige Substanzen aus Braunkohlen.

Weingeists pulverförmig ausschied und die Zusammensetzung $C_{25}H_{20}O_3$ ergab, während das andere sich bei weiterem Eindampfen als weiche zähe durchsichtige braune Masse ausschied. — Bei der trockenen Destillation der gelblich-braunen Braunkohle entwickelte sich viel Leuchtgas, und weifse Dämpfe, die sich anfangs zu einer ölartigen Flüssigkeit, dann zu einer butterartigen Masse verdichteten, gingen über (16 Th. Braunkohle lieferten 4½ Th. butterartige Masse; der Destillationsrückstand war zu einer glänzenden schwarzen pechartigen Masse geschmolzen). Aus der Lösung der butterartigen Masse in siedendem 80procentigem Weingeist schied sich beim Erkalten eine krystallinische Substanz ab, und in der Flüssigkeit, die im durchfallenden Lichte braun und im reflectirten grünlich-schimmernd war, blieb ein Oel gelöst. Die krystallinische, durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Substanz zeigte mikroscopische sechsseitige Tafeln, schmolz bei 50°, war brennbar, wurde durch wässeriges Kali nicht verändert, schien durch Chromsäure im Entstehungszustand in eine wachsartige Säure verwandelt zu werden; Brückner giebt für die Zusammensetzung dieser Substanz die Formel $C_{110}H_{110}O_2$, und betrachtet sie als *Geocerinon*, das Aceton der Geocerinsäure.

Aus einer dunkelbraunen Varietät von Braunkohle, aus welcher zuerst durch kalten Weingeist von 80 pC. die Georetinsäure und andere Harze ausgezogen worden waren, erhielt Brückner durch nachheriges Auskochen mit 80procentigem Weingeist folgende Substanzen. — Aus der siedend heifs filtrirten weingeistigen Flüssigkeit schied sich bei geringer Abkühlung ein pulverförmiger Körper, *Geomyricin*, ab; diese Substanz konnte in reichlicher Menge aus Kohle, die mit 80procentigem Weingeist erschöpft war, durch Auskochen mit wasserfreiem Weingeist erhalten werden, bildete nach öfterem Umkrystallisiren weifse pulverige, aus mikroscopischen haarförmigen Krystallen bestehende, bei 80 bis 83° schmelzende Massen, deren Zu-

Wachs- und harzartige Substanzen aus Braunkohlen.

sammensetzung der Formel $C_{68}H_{68}O_4$ entsprach. — Die von dem Geomyricin abfiltrirte, noch heifse weingeistige Flüssigkeit wurde zum Sieden erhitzt und mit heifsem weingeistigem essigs. Bleioxyd versetzt, wo sich in Verbindung mit Bleioxyd eine Säure, *Geocerinsäure*, niederschlug, die aus dem, durch Auskochen mit Weingeist und mit Aether gereinigten, Niederschlag mittelst concentrirter Essigsäure abgeschieden und durch öfteres Auflösen in Weingeist gereinigt wurde. Auch durch Verseifen der in dem weingeistigen Decoct der Braunkohle enthaltenen Wachsarten mittelst Kali, Zersetzen der Seife mittelst Chlorbaryum und Zerlegen des gereinigten Barytsalzes mittelst Essigsäure liefs sich die Geocerinsäure darstellen. Dieselbe löste sich in heifsem Weingeist leicht und schied sich beim Erkalten fast vollständig wieder als gallertartige Masse ab; sie schmolz bei 82°; für ihre Zusammensetzung giebt Brückner die Formel $C_{56}H_{56}O_4$. — In der von dem ausgefällten geocerins. Bleioxyd getrennten Flüssigkeit war noch ein indifferentes Wachs, das *Geocerain*, gelöst, welches bei dem Erkalten der heifs filtrirten Flüssigkeit sich gallertartig ausschied, gereinigt bei 80° schmolz und von Brückner als eine der Geocerinsäure isomere Substanz, gleichfalls $C_{56}H_{56}O_4$, betrachtet wird. — Bei der Destillation der dunkelbraunen Braunkohle wurde gleichfalls die als *Geocerinon* bezeichnete und als $C_{110}H_{110}O_2$ betrachtete Substanz (vgl. S. 648) erhalten.

Brückner vergleicht die in dieser Braunkohlenart enthaltenen wachsartigen Körper den nach Brodie (1) in dem Bienenwachs enthaltenen Substanzen, und macht namentlich auf mehrere Aehnlichkeiten zwischen der Geocerinsäure und der Cerotinsäure ($C_{54}H_{54}O_4$) aufmerksam, wie er denn auch das Geocerinon und das Aceton der Cerotinsäure (durch vorsichtige Destillation von cerotins. Bleioxyd bereitet) sehr ähnlich fand. Doch betrachtet er

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 701.

noch die Geocerinsäure und das Geocerinon von der Cerotinsäure und dem Cerotinon als verschieden, und beharrt für erstere bei den oben angegebenen Formeln.

Hircin-Harz. H. Piddington (1) beschrieb ein eigenthümliches Harz, das er als *Hircin-Harz* bezeichnet und dem er mineralischen Ursprung beilegt, obgleich er über sein Vorkommen nichts Näheres angeben kann.

Zucker. Fr. Michaelis (2) hat die Einwirkung von Alkalien auf Zucker untersucht, inwiefern dabei die Drehung der Polarisationsebene durch den Zucker verändert wird. Aus seinen zahlreichen Versuchen können wir hier nur die allgemeineren Resultate berichten. — Auf verdünnte Zuckerlösung wirkt, bei überschüssigem Zucker, Aetzkalk in der Art ein, dafs das Rotationsvermögen abnimmt, wie wenn auf je 1 Theil Kalk 1,25 Theile Zucker optisch unwirksam würden; durch Neutralisation des Kalks mittelst einer Säure wird das ursprüngliche Rotationsvermögen, auch wenn die Zuckerlösung mit dem Kalk bis auf 117° eingekocht wurde, vollkommen wieder hergestellt, aber bei 119° trat Zersetzung des Zuckers ein. — Unter denselben Umständen wird durch Aetzkali das Rotationsvermögen des Zuckers vermindert, wie wenn auf je 1 Th. Kali 0,90 bis 1,21 Th. Zucker optisch unwirksam würden, und nach Erwärmung auf 87°,5 bleibt auch bei Neutralisation des Kalis auf je 1 Th. Kali 0,40 bis 0,47 Th. Zucker und nach stärkerem Erhitzen noch mehr desselben optisch unwirksam. — 1 Th. kohlens. Kali zerstört bei Erhitzen auf 100° das Rotationsvermögen von 0,1 bis 0,25, bei 119° das von 0,4 bis 0,5 Zucker.

Bei Einwirkung der Chlorverbindungen der Erdmetalle auf Rohrzucker, bei Gegenwart einer Spur Wasser, in ver-

(1) Aus Journ. of the Asiatic Society of Bengal, Nr. 1, 1852, in Chem. Gaz. 1852, 213; Pharm. Centr. 1853, 28. — (2) Dingl. pol. J. CXXIV, 298. 358; J. pr. Chem. LVI, 418; Pharm. Centr. 1852, 481. 505.

schlossenen Gefäfsen bei 100° wird derselbe nach Berthelot (1) innerhalb einiger Stunden zu Krümelzucker (Glucose). Mit Chlorcalcium, namentlich aber mit Chlorammonium, geht diese Einwirkung rasch vor sich, bis zur Bräunung des Zuckers. Das Wasser für sich wirkt unter diesen Umständen nur äufserst langsam auf den Zucker ein; Fluorcalcium, Chlorkalium und Chlornatrium scheinen die Einwirkung desselben nicht zu beschleunigen. Zucker.

Völckel (2) hat, um über die trockene Destillation zusammengesetzterer organischer Körper, wie z. B. die des Holzes, Aufschlufs zu erhalten, über die eines einfacheren, des Zuckers, Versuche angestellt. Der Rohrzucker $C_{12}H_{11}O_{11}$ verliert, über seinen Schmelzpunkt erhitzt, bei 210 bis 220° 2 Aeq. Wasser und geht in Caramel über. Bei Erhitzung auf 250° destillirt unter starkem Aufblähen schwach saures Wasser mit etwas (von Völckel als Furfurol betrachtetem) Oel über, und der Rückstand ist dann nur noch theilweise in Wasser löslich. Das in Wasser Unlösliche ist schwarz, unlöslich in Weingeist, wenig löslich in Kali; Völckel bezeichnet es als *Caramelan* und giebt dafür die Formel $C_{24}H_{13}O_{13}$. Bei Temperaturerhöhung auf 300° wird die Umwandlung in Caramelan vollständiger, zugleich aber beginnt auch schon die Zersetzung desselben. Bei langsam gesteigerter Erhitzung bilden sich erst bei der Glühhitze permanente Gase. Bei der Destillation ist die zuerst übergehende Flüssigkeit gelblich, durchdringend und die Augen reizend riechend und schwach sauer reagirend, später wird sie stärker gefärbt und trübe, und das zuletzt Uebergehende ist dickflüssiger und saurer; das wässerige Destillat klärt sich bei ruhigem Stehen unter Ausscheidung eines schweren dickflüssigen dunkelbraunen Oels. Bei Destillation von 2 bis 3 Pfund Zucker in einer geräumigen kupfernen Blase erhielt Völckel 50 bis 54 pC. saures wäs-

(1) In der S. 559 angef. Abhandl. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 59; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 423.

Zucker. seriges Destillat, und 32 bis 34 pC. aufgeblähte Kohle blieben zurück. — Als das wässerige Destillat sammt dem abgeschiedenen Oel destillirt wurde, ging zuerst, noch unter 100°, eine gelbliche Flüssigkeit über, in welcher Völckel aufser Aceton auch etwas Aldehyd vermuthet (Holzgeist oder essigs. Methyloxyd liefs sich darin nicht auffinden). Dann ging mit saurem Wasser ein gelbgefärbtes Oel über, welches für sich den Siedepunkt 160 bis 180° und das spec. Gew. 1,134 bis 1,150 bei 15° zeigte und nach Völckel aus mehreren Varietäten von Furfurol besteht, die sich nur durch ungleichen Siedepunkt unterscheiden (bei der Rectification desselben ging schon bei 100 bis 160° eine geringe Menge eines gelblichen Oels von 1,005 spec. Gew. über, welches mit etwas Ammoniak vermischt salpeters. Silberoxyd beim Erwärmen leicht reducirte und durch concentrirtes Kali unter heftiger Einwirkung zersetzt wurde, wobei ein brauner Körper und ein leichtes farbloses Oel entstanden). Die durch wiederholte Destillation und dann noch durch Schütteln mit Aether von flüchtigem Oel befreite wässerige Flüssigkeit enthält nach Völckel Essigsäure mit einer Substanz gepaart, die er mit Reichenbach's *Assamar* (1) für identisch hält; und von der Zersetzung dieser gepaarten Verbindung rühre es her, dafs bei jeder Destillation der sauren wässerigen Flüssigkeit etwas tiefbraun gefärbte, dickflüssige Substanz zurückbleibt, und beim Abdampfen mit überschüssigem Alkali Bräunung eintritt und durch Säuren dann eine braune flockige Substanz gefällt wird. Diese gepaarte Essigsäure lasse sich eben so wenig rein darstellen, wie die Salze derselben. — Zur Untersuchung der bei der Destillation der rohen sauren wässerigen Flüssigkeit zurückbleibenden theerartigen Substanz liefs Völckel, nachdem bei der Destillation $^2/_3$ bis $^3/_4$ der Flüssigkeit übergegangen waren, den Rückstand erkalten, trennte zur Beseitigung der Zersetzungsproducte von flüchtigen

(1) Ann. Ch. Pharm. XLIX, 1; Berzelius' Jahresber. XXV, 810.

Oelen das Ausgeschiedene von dem noch Flüssigen, und unterwarf letzteres einer neuen Destillation bei 120°. Hierbei blieb eine braunrothe, nach dem Erkalten dickflüssige Substanz von intensiv bitterem und zugleich noch saurem Geschmack, bei deren Behandlung mit Wasser eine rothbraune Substanz theilweise ungelöst blieb, die Völckel für ein Zersetzungsproduct des Assamars hält. Zur Darstellung des *Assamars* soll man die so erhaltene rothbraune wässerige Flüssigkeit genau mit kohlens. Natron (oder auch mit fein geriebener Kreide) neutralisiren, im Wasserbad abdampfen, den zurückbleibenden Syrup mit wasserfreiem Weingeist auskochen, aus dem erkalteten weingeistigen Decoct durch Zusatz von Aether, so lange noch Trübung erfolgt, das vorhandene essigs. Natron und die rothbraune Substanz ausfällen, das Filtrat im Wasserbad der Destillation unterwerfen, den zurückbleibenden braunen Syrup mit wasserfreiem Aether behandeln, die ätherische Lösung zur Trockne bringen, den rückständigen Syrup mit wenig Wasser behandeln und die gelbe wässerige Lösung unter der Luftpumpe über Schwefelsäure verdunsten. Das Assamar (welches sich auch aus der mit kohlens. Natron oder kohlens. Kalk neutralisirten wässerigen Flüssigkeit durch Schütteln mit Aether ausziehen lasse) bleibe als gelbrother dickflüssiger durchsichtiger Syrup zurück, der bei höherer Temperatur dünnflüssiger, aber bei 120° bereits zersetzt werde, und nicht in festen Zustand zu bringen sei. Völckel legt ihm die Formel $C_{20}H_{11}O_{11}$ bei; er fand es sehr hygroscopisch, hellgelb (im ganz reinen Zustand wahrscheinlich farblos), neutral. Reichenbach's Angaben entgegen fand er es leicht zersetzbar durch Säuren und Alkalien; durch Alkalien wird seine wässerige Lösung, namentlich beim Erwärmen, gebräunt, und verdünnte Säuren scheiden dann aus der erkalteten Flüssigkeit einen braunen Körper ab, der durch Kochen mit verdünnter Salzsäure (wobei etwas Ameisensäure und eine kleine Menge eines nach Rum riechenden Oels übergehen) dunkler braun wird und

Zucker. nachher an Kali gebunden und durch verdünnte Salzsäure wieder abgeschieden die Zusammensetzung $C_{12}H_6O_6$ (bei 100° getrocknet) ergab; durch Kochen mit Salzsäure wird das Assamar zu Ulmin, und verhält sich in dieser Beziehung wie Zucker. — Dafs sich unter den Destillationsproducten des Zuckers theerartige, nicht mehr ohne Zersetzung flüchtige Substanzen befinden, erklärt Völckel daraus, dafs einzelne flüchtige Producte, namentlich das Furfurol, an heifseren Stellen des Destillationsapparats zersetzt, und diese nicht flüchtigen Zersetzungsproducte mechanisch mit übergerissen werden und sich in dem unzersetzt übergegangenen Furfurol lösen.

Sorbin. Pelouze (1) hat eine neue zuckerartige Substanz aus den Vogelbeeren erhalten. Diese enthalten neben anderen Substanzen Aepfelsäure, sauren äpfels. Kalk und Krümelzucker (Glucose), und ihr Saft geht bald in geistige Gährung über. Pelouze hielt es für möglich, dafs bei längerem Stehen des Saftes an der Luft sich in demselben Bernsteinsäure bilden könne; aber in Saft, der 13 bis 14 Monate lang der Luft ausgesetzt gewesen war, fand er keine Bernsteinsäure, sondern die von ihm als *Sorbin* bezeichnete eigenthümliche zuckerartige Substanz, von der es noch unentschieden ist, ob sie in den Vogelbeeren präexistirt oder ein Zersetzungsproduct ist. In dem Saft hatten sich wiederholt Absätze und Vegetationen gebildet, und die Flüssigkeit hatte sich dann wieder von selbst geklärt. Sie wurde decantirt und bei gelinder Wärme zu dicker Syrupconsistenz eingedampft; es schieden sich dann dunkelbraune Krystalle von Sorbin ab, die sich durch wiederholte Behandlung mit Kohle farblos erhalten liefsen. Das Sorbin krystallisirt nach Berthelot's Bestimmung rhombisch, in

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 222; Compt. rend. XXXIV, 877; Instit. 1852, 81; J. pharm. [3] XXI, 321; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 47; J. pr. Chem. LVI, 21; Pharm. Centr. 1852, 257; Chem. Soc. Qu. J. V, 281.

sogenannten Rectanguläroctaëdern $\breve{P}\infty . \bar{P}\infty$ mit 0 P; über 0 P ist $\breve{P}\infty : \breve{P}\infty = 38^\circ 49'$, $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 37^\circ 7'$; die Flächen zwischen 0 P und $\bar{P}\infty$ sind abgestumpft durch m $\bar{P}\infty$ (m $\bar{P}\infty : \bar{P}\infty = 164^\circ 20'$). Die Krystalle sind hart, zwischen den Zähnen krachend, von 1,654 spec. Gew. bei 15°. Sie schmecken süfs, lösen sich etwa in dem halben Gewicht Wasser (das spec. Gew. der concentrirten Lösung ist 1,372 bei 15°), sehr wenig in siedendem Weingeist. In wässeriger Lösung dreht das Sorbin die Polarisationsebene des Lichts nach links; für den rothen Strahl bestimmte Berthelot bei 5° $[\alpha] = - 35^\circ,97$ (1), das Dispersionsvermögen fand er wie beim Quarz und Zucker; durch Temperaturerhöhung schien das Rotationsvermögen nur wenig zuzunehmen, durch Einwirkung von Salzsäure sich nicht zu ändern. Das krystallisirte Sorbin läfst sich ohne Gewichtsverlust bis zum Schmelzen erhitzen; es enthält Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff nach gleichen Aequivalenten, und seine Formel ist nach Pelouze wahrscheinlich $C_{12}H_{12}O_{12}$. Für einen bei Zusatz einer schwach ammoniakalischen Lösung von essigs. Bleioxyd zu einer überschüssigen Lösung von Sorbin erhaltenen weifsen, nach dem Auswaschen und Trocknen bei 100° (wobei er unter Ausstofsung eines Geruchs nach gebranntem Zucker unerheblich verändert wird) schwach-gelblichen Niederschlag betrachtet Pelouze die Formel 4 PbO, $C_{12}H_9O_9$ als die wahrscheinlichste (gefunden 73,63 bis 75,39 pC. Bleioxyd, 11,2 Kohlenstoff und 1,48 Wasserstoff). Mit Chlornatrium geht das Sorbin eine Verbindung ein, die in mikroscopischen Würfeln zu krystallisiren scheint. Es ist nicht gährungsfähig. Durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird es nicht verändert, durch concentrirte wird es erst rothgelb und bei gelindem Erwärmen zu einer kohligen Masse. Durch die Einwirkung von Salpetersäure giebt es über die Hälfte seines Gewichts an Oxalsäure. Wasser, welches auch nur sehr

Sorbin.

(1) Vgl. S. 164 dieses Berichts.

Sorbin. wenig Sorbin gelöst enthält, wird, unter Zusatz eines Alkalis erwärmt, stark gelb gefärbt und nach gebranntem Zucker riechend. Wässeriges Sorbin löst ziemlich viel Kalk, und die Flüssigkeit färbt sich beim Erwärmen gelb und scheidet einen flockigen Niederschlag aus; gegen Baryt und Bleioxyd verhält es sich ähnlich; es löst Kupferoxydhydrat, und aus der intensiv blauen Lösung scheidet sich allmälig Kupferoxydul aus (auf eine Lösung von weins. Kupferoxyd und Kali wirkt das Sorbin schon in der Kälte reducirend). Basisch-essigs. Bleioxyd wird durch Sorbin nicht getrübt; auf Zusatz von Ammoniak entsteht ein weifser Niederschlag. — Auf Platinblech erhitzt schmilzt das Sorbin, färbt sich dann gelb, riecht stark nach gebranntem Zucker und hinterläfst eine voluminöse Kohle. Bei allmäligem Erhitzen entwickelt es schwach sauer reagirende Wasserdämpfe, und bei längerem Erwärmen auf 150 bis 180° läfst es einen dunkelrothen Rückstand, der hauptsächlich aus einer als *Sorbinsäure* bezeichneten Substanz besteht. Diese wird aus der Lösung des Rückstands in Kali oder Ammoniak durch überschüssige verdünnte Salzsäure in intensiv-rothen Flocken gefällt, und bei 120 bis 150° getrocknet. Die Sorbinsäure ist amorph, dunkelroth bis ins Schwarze, unlöslich in Wasser, Weingeist und verdünnten Säuren, leichtlöslich in Alkalien zu sepiafarbigen Flüssigkeiten. In den löslichen sorbins. Salzen bringen Kalk-, Baryt-, Thonerde-, Eisen-, Zinn-, Gold- und Platinsalze voluminöse gelblich-rothe Niederschläge hervor; schwefels. Kupferoxyd einen gelblich-grünen, in überschüssigem Ammoniak mit intensiv-grüner Färbung löslichen Niederschlag; Kobaltsalze einen ockerbraunen, in überschüssigem Ammoniak unlöslichen Niederschlag; Nickelsalze einen röthlichbraunen, in Ammoniak unter rother Färbung leichtlöslichen Niederschlag. Die Zusammensetzung der Sorbinsäure entsprach der Formel $C_{32}H_{18}O_{15}$, der Bleioxydgehalt des Bleisalzes der Formel 3 PbO, $C_{32}H_{18}O_{15}$.

Mannit.

Lhermite (1) theilt mit, dafs der Mannit mit der Zeit röthlich, klebrig und durchsichtig werde, an der Luft zerfliefse, und dann wie Zucker der geistigen Gährung fähig sei. So gut der Mannit durch den oxydirenden Einflufs der Luft zu Zucker werde, meint Lhermite, so gut könne wohl auch Zucker unter desoxydirenden Einflüssen zu Mannit werden, und hierauf beruhe wohl das Vorkommen von Mannit im Runkelrübensaft.

Stärkmehl.

Ueber die Stärkmehlbläschen des Weizenkorns hat Maschke (2), über die der Kartoffeln A. G. C. Martin (3) Beobachtungen veröffentlicht. — Mittheilungen über das Jodstärkmehl, namentlich als pharmaceutisches Präparat, machten Magnes-Lahens (4), Seput (5) und Soubeiran (6), über die Farbenveränderung desselben beim Erhitzen mit Wasser auch Geubel (7).

Cellulose.

Nach Barreswil und Rilliet (8) schwillt Cellulose (schwedisches Filtrirpapier) in concentrirte heifse Chlorzinklösung eingetaucht auf und löst sich dann; der Bildung von Zucker, der dann weiter verändert werde, gehe die Entstehung einer Modification voraus, die durch Jod intensiv gebläut werde.

Nitrozucker und Nitromannit.

A. Knop und W. Knop (9) haben Mittheilungen gemacht über das Verhalten des Nitrozuckers (10) und des Nitromannits (11) zu reducirenden Mitteln. — Der *Nitrozucker* wird unter Wasser weich, giebt an der Luft zwischen zwei Glasplatten gedrückt fortwährend salpetersäurehaltige Flüssigkeit aus, verbreitet keine salpetrigen Dämpfe. In einer Mischung von Alkohol und Aether, doch nur bei

(1) Compt. rend. XXXIV, 114; Pharm. Centr. 1852, 160. — (2) J. pr. Chem. LVI, 400; Pharm. Centr. 1852, 609. — (3) Phil. Mag. [4] III, 277. — (4) J. pharm. [3] XXI, 18. — (5) J. pharm. [3] XXI, 202. — (6) J. pharm. [3] XXI, 329. — (7) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 337. — (8) J. pharm. [3] XXI, 205; J. pr. Chem. LVI, 58. — (9) Pharm. Centr. 1852, 423; J. pr. Chem. LVI, 334; vorläufige Anzeige Pharm. Centr. 1852, 129. — (10) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1146; f. 1849, 469 f. — (11) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1145; f. 1849, 466 ff.; f. 1851, 552.

Nitrozucker und Nitromannit. einem gewissen Verhältnifs beider Flüssigkeiten, löst er sich zu homogener Flüssigkeit; in anders zusammengesetzten Mischungen bildet er zwei farblose Schichten. Bei mehrstündigem Kochen der Flüssigkeit mit schwefligs. Ammoniak wird der Nitrozucker, doch nicht leicht vollständig, zersetzt, und es entwickelt sich neben schwefligs. Ammoniak, Aether- und Alkoholdampf salpetrigs. Aethyloxyd, kohlens. Ammoniak und hauptsächlich Stickgas mit nur wenig Stickoxydgas, während die Flüssigkeit fortwährend farblos bleibt. Vollständiger gelingt diese Zersetzung, wenn man den Nitrozucker in weingeistig-ätherischer Lösung mit überschüssiger Lösung von Kupferchlorür in Ammoniak versetzt, die gefüllte und mit Gasleitungsrohr versehene Flasche 2 Tage lang in der Sonne stehen läfst und dann im Wasserbad erhitzt. Es entwickelt sich hierbei nur wenig Gas, hauptsächlich Stickgas, mit den Dämpfen der oben genannten Substanzen, und in der Flüssigkeit bleibt neben überschüssigem Kupferchlorür Kupferchlorid-Ammoniak, kohlens. Ammoniak und viel salpetrigs. Ammoniak; aller Kohlenstoff wird zu Kohlensäure, und aufser Ammoniak bildet sich keine andere flüchtige Base. — Aus dem *Nitromannit* treibt concentrirte, mit 2 bis 4 pC. Wasser verdünnte Schwefelsäure farblose Dämpfe von Salpetersäure aus. Der Nitromannit wird durch schwefligs. Ammoniak selbst bei mehrstündigem Sieden nur unvollständig zersetzt; die Flüssigkeit enthält viel schwefels. Ammoniak nebst salpeters. und salpetrigs. Ammoniak; die Erscheinungen sind sonst, und auch bei Anwendung einer Mischung von schwefligs. Ammoniak und Kupferchlorür-Ammoniak, entsprechend wie beim Nitrozucker, nur dafs beim Nitromannit wirklich Mannit regenerirt wird.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin). Béchamp (1) giebt an, in Aether lösliche Schiefsbaumwolle erhalte man nur bei Einwirkung des noch war-

(1) Compt. rend. XXXV, 473; Instit. 1852, 318; J. pharm. [3] XXII, 440; J. pr. Chem. LVIII, 15; Pharm. Centr. 1852, 823; ausführlicher Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 207.

men Gemisches von Schwefelsäure und Salpeter auf Baumwolle, während bei Einwirkung des erkalteten Gemisches ein zwar explosives, aber nicht in Aether lösliches Präparat entstehe; letzteres könne man durch Eintauchen in ein noch heifses Gemische löslich machen. — Die zähe Lösung von 2 Th. Schiefsbaumwolle in 80 Th. Aether und 30 Th. 86 procentigem Weingeist wurde bei längerem Einleiten von Ammoniakgas dünnflüssig; Schwefelwasserstoff fällte aus dieser Flüssigkeit einen gelben, in 90 procentigem Weingeist unlöslichen, in Wasser theilweise löslichen Niederschlag. Bei Zusatz der ammoniakalischen Flüssigkeit zu dem 15- bis 20fachen Volum Wasser schlug sich ein weifses, in Wasser unlösliches und bei längerer Berührung mit Wasser sich nicht veränderndes Pulver nieder, welches nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei 20° und dann bei 100° sich ohne Veränderung aufheben liefs, erhitzt erst bei einer höheren Temperatur, als das Pyroxylin, unter Entwickelung salpetriger Dämpfe und Zurücklassung von Kohle abbrannte, sich in concentrirter Schwefelsäure ohne Gasentwickelung, in heifser rauchender Salzsäure unter Chlorentwickelung auflöste; in dem Wasser, in welchem dieses weifse Pulver sich ausgeschieden hatte, war salpeters. Ammoniak gelöst; die Zusammensetzung des bei 100° getrockneten weifsen Pulvers fand Béchamp entsprechend der Formel $C_{24}H_{17}O_{17}$, 4 NO_5 (in dem bei 20° getrockneten ist noch 1 Aeq. Wasser enthalten), und er glaubt darin eine Stütze für die von Pelouze (1) der Schiefsbaumwolle zugeschriebene Zusammensetzung $C_{24}H_{17}O_{17}$, 5 NO_5 zu sehen. Béchamp selbst schlägt für letztere Substanz als rationelle Formel $C_{24}H_{17}(NO_4)_4O_{21}$, NO_5 vor, für das von ihm erhaltene weifse Pulver (bei 100° getrocknet) $C_{24}H_{17}(NO_4)_4O_{21}$. Entsprechende Resultate habe er mit anderen ähnlichen Nitroverbindungen erhalten.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1135.

Schiefsbaumwolle (Pyroxylin).

J. H. Gladstone (1) hat Erfahrungen darüber mitgetheilt, wie sich Schiefsbaumwolle und andere ähnliche explosive Substanzen bei längerem (4jährigem) Aufbewahren in Hinsicht auf Selbstzersetzung verhielten. Die gewöhnliche Schiefsbaumwolle betrachtet er als ein Gemenge von $C_{24}H_{15}(NO_4)_5O_{20}$ (rein darstellbar durch Einwirkung von Salpetersäure von 1,5 spec. Gew. und concentrirter Schwefelsäure auf Baumwolle, unlöslich in Aether) und $C_{24}H_{17}(NO_4)_3O_{20}$ (rein darstellbar durch Lösen von Baumwolle in Salpetersäure von etwa 1,45 spec. Gew. und Fällen mit Wasser, löslich in Aether); ersteres erlitt bei mehrjährigem Aufbewahren keine Zersetzung, letzteres entwickelte, wenn es nicht ganz vor Licht geschützt war, nach einigen Jahren plötzlich salpetrige Dämpfe und hinterliefs eine gummiartige Masse. — Aus Stärkmehl erhaltene Präparate zeigten sich theilweise zersetzt, Nitromannit und Nitrozucker nur wenig, die aus Gummi erhaltene Verbindung gar nicht. — Gladstone erinnert noch, dafs gute Schiefsbaumwolle, einige Zeit etwas über 100° erhitzt, sich unter Entwickelung des Geruchs nach salpetrigen Dämpfen bräunt und dann bei einer niedrigeren Temperatur explodirt, als vorher.

Eigenthümliche Pflanzenstoffe. Populin.

Piria (2) hat einige Versuche mit der von Braconnot (3) in der Rinde und den Blättern der Zitterpappel (*Populus tremula*) entdeckten und als *Populin* bezeichneten eigenthümlichen Substanz angestellt, welche viele Analogien mit dem in derselben Pflanze sich findenden Salicin zeigt. Piria fand, dafs das Populin durch Synaptase nicht verändert wird, dafs es aber unter Einwirkung eines Gemi-

(1) Pharm. J. Trans. XI, 401. — (2) Compt. rend. XXXIV, 138; Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 278; Instit. 1852, 25; Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 245; J. pr. Chem. LV, 321; Pharm. Centr. 1852, 151; Chem. Soc. Qu. J. V, 8. — (3) Ann. ch. phys. [2] XLIV, 296; Berzelius' Jahresber. XI, 286.

sches von zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure viel Salicylwasserstoff (salicylige Säure) giebt, und dafs es sich bei der Behandlung mit Säuren zu Saliretin, Benzoësäure und Traubenzucker zersetzt; beim Kochen mit concentrirter Salpetersäure bildet es Nitrobenzoësäure, Pikrinsäure und Oxalsäure. Piria betrachtet nach diesen Zersetzungen das Populin als aus Saligenin, Benzoësäure und Traubenzucker gebildet, wo denn das Saligenin mit Säuren Saliretin und mit zweifach-chroms. Kali und Schwefelsäure Salicylwasserstoff gebe, und er fand eine Bestätigung dieser Ansicht in der Zusammensetzung des Populins, die sich für die bei 100° getrocknete Substanz $= C_{40}H_{22}O_{16} = C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_8O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 4\,HO$ ergab (bei gewöhnlicher Temperatur getrocknet enthält das Populin noch 4 Aeq. Wasser). Es liefse sich auch betrachten als Benzoësäure + Salicin − 2 Aeq. Wasser ($C_{40}H_{22}O_{16} = C_{14}H_6O_4 + C_{26}H_{18}O_{14} - 2\,HO$). Die Darstellung von Salicin aus dem Populin bewirkte Piria durch Kochen des letzteren mit Barytwasser, wo sich bald eine farblose Lösung bildet, die nach der Abscheidung des überschüssigen Baryts durch Kohlensäure nur benzoës. Baryt und Salicin enthält. Piria hofft auch, das Populin durch Behandlung des Salicins mit Chlorbenzoyl künstlich darstellen zu können. — Kalte verdünnte Salpetersäure scheint auf das Populin nicht einzuwirken. In Salpetersäure von 1,30 spec. Gew. löst sich das Populin, und nach einigen Augenblicken scheidet sich aus der Lösung in kurzen Nadeln eine Substanz ab, welche Piria als *Benzohelicin* bezeichnet und für $C_{40}H_{20}O_{16}$, eine Verbindung von Benzoësäure, Salicylwasserstoff und Zucker, hält ($C_{14}H_6O_4 + C_{14}H_6O_4 + C_{12}H_{12}O_{12} - 4\,HO = C_{40}H_{20}O_{16}$). Aus dem Benzohelicin erhält man durch Kochen mit caustischer Magnesia, welche die Benzoësäure entzieht, Helicin. Da das Benzohelicin zum Helicin in derselben Beziehung steht, wie das Populin zum Salicin, so hält Piria die Bezeichnung *Benzosalicin* für das Populin für passend.

Populin.

Populin.

Biot (1) hat erörtert, welche Untersuchungen sich an die Bestimmung knüpfen, ob das Populin und ebenso ob das daraus darzustellende Salicin die Polarisationsebene des Lichtes drehe oder nicht. Wir brauchen auf eine Berichterstattung hierüber nicht einzugehen, da durch spätere Untersuchungen von Biot und Pasteur (vgl. S. 179 dieses Berichts) die von Biot zuerst gestellten Fragen beantwortet sind.

Amygdalin.

Wicke (2) hat seine Versuche über das Vorkommen von Amygdalin in Pflanzen in derselben Weise wie früher (3) fortgesetzt. Er fand, dafs in den Knospen und Rinden der im Folgenden genannten Gewächse das Amygdalin schon im Herbst (die neuen Versuche wurden im December angestellt) abgelagert wird, und er vermuthet, dafs es bei den Amygdaleen und den Pomaceen sich an der Zellenbildung betheiligt. Bei *Sorbus aucuparia* war schon beim Abschälen der Rinde oder dem Zerquetschen der Knospen ein ziemlich starker Geruch nach Blausäure wahrzunehmen; das Destillat der Knospen enthielt Tröpfchen von Bittermandelöl und gab, wie auch das Destillat der Rinde, einen starken Niederschlag von Berlinerblau. Bei *Sorbus hybrida* enthielt die frische Rinde wenig, die Knospen etwas mehr Blausäure; dasselbe zeigte sich bei *Amelanchier vulgaris*. Die Rinde von *Cotoneaster vulgaris* enthielt erheblich Blausäure und das Destillat auch Oeltröpfchen; in den verkümmerten Knospen war keine Blausäure nachzuweisen. Aufser diesen Pomaceen untersuchte Wicke auch einige Amygdaleen; das Destillat der Knospen von *Prunus Mahaleb* enthielt keine Blausäure, aber das der Rinde und der Knospen von *Prunus Padus* roch stark nach Blausäure und enthielt auch erheblich flüchtiges Oel.

Sinapin (Schwefelcyansinapin.)

Babo (4) hat Untersuchungen über das Sinapin mitgetheilt, die er zum Theil gemeinschaftlich mit Hirsch-

(1) Compt. rend. XXXIV, 149; Instit. 1852, 33; J. pr. Chem. LVI, 56; Pharm. Centr. 1852, 233. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 241. — (3) Jahresber. f. 1851, 574. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 10; im

brunn anstellte. Die gewöhnlich mit diesem Namen bezeichnete Substanz unterscheiden sie genauer als *Schwefelcyansinapin*. Kleinere Mengen dieses Körpers lassen sich leicht, im Wesentlichen nach Winckler's Verfahren, so darstellen, dafs man den getrockneten, fein gepulverten Senf durch Ausziehen mit Aether vollständig von Oel befreit, den aufgesogenen Aether durch Erwärmen verjagt, den Senf dann mit wasserfreiem Weingeist in der Kälte behandelt, bis sich der Weingeist nicht mehr rothgelb, sondern nur noch hellgelb färbt (wodurch eine durch Aether fällbare braune Schwefelverbindung ausgezogen wird), und dann mit 90procentigem Weingeist wiederholt auskocht und auspreſst; aus den letzteren heifs filtrirten Auszügen scheidet sich nach dem Abdestilliren eines Theils des Weingeists das Schwefelcyansinapin in farblosen Krystallen aus, und die Mutterlaugen geben nach weiterem Abdampfen, besonders auf Zusatz von Schwefelcyankalium, noch etwas davon (1 Pfund Senf gab auf diese Art etwa 0,5 Grm. Schwefelcyansinapin). — Bei Bearbeitung gröfserer Mengen Senf wurde folgendes Verfahren am vortheilhaftesten gefunden. Gelbes Senfmehl wird durch Auspressen möglichst von fettem Oel befreit, der Rückstand zuerst mit kaltem, dann mit heifsem 85procentigem Weingeist erschöpft, und von beiden vereinigten Extracten der gröfste Theil des Weingeists im Kochsalzbad abdestillirt, bis eine Probe des Rückstands sich beim Erkalten in zwei ungefähr gleiche Schichten von Oel und der Lösung des Schwefelcyansinapins theilt (auf die richtige Concentration kommt viel an, aber sie ist schwierig zu treffen); man trennt nach dem Erkalten beide Schichten, und läfst aus der specifisch-schwereren das Schwefelcyansinapin herauskrystallisiren. Diefs geht langsam vor sich, und die Flüssigkeit wird dabei oft so dickflüssig, dafs sie sich nicht filtriren läfst. Man kann

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

Ausz. Pharm. Centr. 1852, 916; J. pr. Chem. LVIII, 283; Chem. Gaz. 1853, 81; Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 108; J. pharm. [3] XXIII, 394.

Sinapin (Schwefelcyansinapin). mit etwas Weingeist verdünnen, wo aber auch wieder etwas Schwefelcyansinapin gelöst wird; am zweckmäfsigsten treibt man die Mutterlauge (1) von den Krystallen weg mittelst der Centrifugalkraft durch ein Leinwandfilter, wiederholt diefs nach dem Befeuchten des Rückstands mit etwas Weingeist, und prefst stark zwischen Fliefspapier. Der Rückstand wird aus heifsem 90procentigem Weingeist umkrystallisirt, und in möglichst wenig siedendem Wasser gelöst mit Thierkohle behandelt; aus dem Filtrat scheidet sich nach dem Erkalten das Schwefelcyansinapin in farblosen oder schwach gelblichen büschelförmig vereinigten Nadeln ab. Dieses ist schwerlöslich in kaltem Wasser und Weingeist, leichtlöslich in diesen beiden Flüssigkeiten in der Hitze, fast unlöslich in Aether. Die beiden ersteren Lösungen sind stets gelblich, werden aber auf Zusatz eines Tropfens einer Säure fast farblos; die heifs gesättigten Lösungen erstarren beim Erkalten zu einer Krystallmasse. Das Schwefelcyansinapin läfst sich ohne Veränderung auf 130° erhitzen, schmilzt bei dieser Temperatur zu einer gelben, amorph erstarrenden Flüssigkeit, bräunt sich bei höherer Temperatur unter Ausstofsung übelriechender Dämpfe, entwickelt bei weiterem Erhitzen eine flüchtige Base, dann Gase und brenzliche Oele, die mit leuchtender Flamme unter Bildung von schwefliger Säure verbrennen, und hinterläfst eine glänzende Kohle. Bei 110° getrocknet ergab es die Zusammensetzung $C_{34}H_{25}N_2S_2O_{10}$. Es scheint sich nicht direct mit anderen Körpern zu verbinden. Durch concentrirte Schwefelsäure wird es leicht, beim Erhitzen unter Verkohlung und Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoff gelöst;

(1) Die Mutterlauge enthält noch eine erhebliche Quantität Schwefelcyansinapin, das sich aber beim Verdampfen leicht unter Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoff zersetzt. Durch Zusatz einer weingeistigen Lösung von Schwefelcyankalium zu dieser Mutterlauge erhielt Babo noch erhebliche Quantitäten Schwefelcyansinapin, und er fand es auch vortheilhaft, das weingeistige Extract gleich nach dem Eindampfen bis zu dem oben angegebenen Punkt mit Schwefelcyankalium zu versetzen.

beim Abdampfen mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich gleichfalls Schwefelcyanwasserstoff, und die erkaltete Flüssigkeit gesteht zu einer gallertartigen Masse, aus welcher sich mit der Zeit Krystallnadeln oder Plättchen absetzen. In concentrirter Salzsäure löst es sich gleichfalls unter Entwickelung von Schwefelcyanwasserstoff, und bei vorsichtigem Verdampfen bleibt ein krystallinischer Rückstand; aus der Lösung in verdünnter Salzsäure krystallisirt es gröſstentheils unverändert. Durch Salpetersäure wird es dunkelroth, beim Erhitzen gelb gefärbt, und die Flüssigkeit enthält dann Schwefelsäure. Durch Alkalien und alkalische Erden wird es unter intensiv gelber Färbung gelöst; dieselbe Färbung bringen auch kohlens. Alkalien, kohlens. Erden, basisch-essigs. Bleioxyd und reines Bleioxyd hervor; die geringste Menge Ammoniak reicht hin, die Färbung der Lösung zu bewirken. Wird der alkalischen Lösung sogleich eine Säure zugesetzt, so scheidet sich bei hinreichender Concentration Schwefelcyansinapin unverändert wieder aus; bei dem Kochen der alkalischen Lösung wird aber dasselbe zersetzt.

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

Aus der gekochten Lösung von Sinapin in wässerigem Kali fällt Salzsäure einen Niederschlag, welcher sich durch Umkrystallisiren aus heiſsem 60procentigem Weingeist und Behandlung mit Thierkohle reinigen läſst (bei längerem Stehen der Lösung an der Luft tritt theilweise Zersetzung unter rothbrauner Färbung ein) und in kleinen Prismen krystallisirt. Diese als *Sinapinsäure* bezeichnete Verbindung löst sich schwer in kaltem Wasser und Weingeist, leichter in heiſsem, nicht in Aether; sie ist fast unlöslich in Säuren, bildet aber mit den Alkalien leicht lösliche und krystallisirbare, mit den Erden und schweren Metalloxyden schwer lösliche Verbindungen, die alle, mit Ausnahme des Barytsalzes, sich sehr leicht zersetzen. Sie schmilzt bei 150 bis 200° und erstarrt krystallinisch; bei stärkerer Erhitzung färbt sie sich braun und ein farbloses Oel destillirt über, das, wie auch der Rückstand, mit Ammoniakgas eine krystal-

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

linische, in Wasser schwerlösliche gelbliche Substanz bildet. Mit Salpetersäure färbt sich die Sinapinsäure wie das Schwefelcyansinapin; es scheinen Oxalsäure und eine Nitroverbindung gebildet zu werden. Durch Chlorwasser wird die Säure, ohne gelöst zu werden, namentlich beim Erwärmen, rosenroth und dann purpurroth gefärbt. Die Sinapinsäure, die der Erythrinsäure (1) nahe steht, ergab bei 110° getrocknet die Zusammensetzung $C_{22}H_{12}O_{10}$, das eben so getrocknete Barytsalz (dargestellt durch Kochen der Sinapinsäure mit überschüssigem Barytwasser bei abgehaltener Luft und Auswaschen des noch heifs abfiltrirten Rückstands mit kohlensäurefreiem Wasser; oder durch Zersetzen des sinapins. Ammoniaks mit Chlorbaryum) 2 BaO, $C_{22}H_{10}O_8$. Die Lösung der Sinapinsäure in Kali oder Natron färbt sich, namentlich wenn neutral, an der Luft rasch roth, grün und braun; die Lösung des Ammoniaksalzes rothbraun. Das Kalisalz wird aus seiner Lösung durch wasserfreien Weingeist in irisirenden, an der Luft sich rasch verändernden Blättchen gefällt; es fällt Chlorcalcium, Chlorbaryum und Alaun weifs (die Niederschläge werden durch Chlorwasser rosenroth, dann schmutzig violett), Eisenchlorid rosenroth oder purpurroth (die überstehende Flüssigkeit enthält Eisenoxydul). Aus den zuerst farblosen Salzen mit Quecksilberoxyd und Silberoxyd wird besonders bei Zusatz von Alkali rasch Metall reducirt; Goldchlorid wird sogleich reducirt.

Bei dem Kochen der Lösung von Schwefelcyansinapin in Barytwasser bildet sich gleichfalls Sinapinsäure, die sich in Verbindung mit Baryt als gelblicher Niederschlag abscheidet; in der entfärbten Lösung bleibt Schwefelcyanwasserstoff und eine als *Sinkalin* bezeichnete Base. Zur Darstellung der letzteren wurde Schwefelcyansinapin mit Barytwasser erhitzt, bis sich alle Sinapinsäure als Barytsalz ausgeschieden hatte, aus dem mit Schwefelsäure versetzten

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 758.

Filtrat der Schwefelcyanwasserstoff durch Fällen mittelst einer Lösung von schwefels. Eisenoxydul und schwefels. Kupferoxydul entfernt, aus der filtrirten Flüssigkeit die überschüssige Schwefelsäure, das Kupferoxyd und die Oxyde des Eisens durch Baryt gefällt, aus dem Filtrat der überschüssige Baryt durch Kohlensäure abgeschieden, und die abermals filtrirte, stark alkalisch reagirende Flüssigkeit auf dem Wasserbade eingedampft. Das kohlens. Sinkalin blieb als eine zerfliefsliche farblose Krystallmasse. Zur Isolirung der Base digerirt man das salzs. Salz mit Silberoxyd; das im Wasserbad oder im leeren Raume verdunstete Filtrat hinterläfst eine farblose oder schwach bräunliche, stark caustische, Kohlensäure und Wasser aus der Luft rasch anziehende Krystallmasse, die beim Erhitzen den Geruch des Methylamins verbreitet und Kohle hinterläfst. Das Sinkalin fällt alle Metalloxyde, auch Baryt, Kalk und Quecksilberoxyd; Thonerde und Chromoxyd lösen sich im Ueberschufs desselben, und das Chromoxyd wird beim Erhitzen dieser Lösung wieder gefällt. Das Sinkalin löst Schwefel, und aus der Lösung fällen Säuren Schwefelmilch unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff. Auch seine Salze sind zerfliefslich. Beim Verdampfen der Lösung von salzs. Salz und Platinchlorid krystallisirt das Platindoppelsalz $C_{10}H_{14}NO_2$, $HCl + PtCl_2 + 2\,HO$ (die 2 Aeq. Wasser entweichen bei 110°) in orangefarbenen Prismen, bei sehr langsamem Verdunsten in sechsseitigen Tafeln; das Golddoppelsalz scheidet sich als gelbes Krystallpulver aus und krystallisirt aus der Lösung in siedendem Wasser in federförmigen vereinigten Krystallnadeln und Plättchen, bei 110° getrocknet $C_{10}H_{14}NO_2$, $HCl + AuCl_3$. Sinapin (Schwefelcyansinapin).

Für die Zersetzung des Schwefelcyansinapins durch kochendes Barytwasser giebt Babo die Gleichung: $C_{34}H_{25}N_2S_2O_{10} + 3\,BaO = BaC_2NS_2 + C_{10}H_{14}NO_2, HO + 2\,BaO, C_{22}H_{10}O_6$. Er läfst es unentschieden, ob das Schwefelcyansinapin als das sinapins. Salz einer aus Sinkalin und Schwefelcyanwasserstoff gepaarten Base anzusehen ist, oder als die Schwe-

Sinapin (Schwefelcyansinapin). felcyanverbindung einer Base, welche die Elemente des Sinkalins und der Sinapinsäure enthält, neigt indefs doch mehr zu letzterer Ansicht hin. Er theilt eine Beobachtung Will's mit, dafs zwei Modificationen des Schwefelcyansinapins existiren, deren eine die Eisenoxydsalze sogleich, die andere hingegen erst beim Erwärmen röthet (alle im Vorstehenden angegebenen Versuche wurden mit der ersteren Modification angestellt; die andere Modification, die aus dem durch kochenden Weingeist aus mit Aether erschöpftem Senf erhaltenen Extract zuerst beim Erkalten auskrystallisirte, zeigt gegen alle übrigen Reagentien dasselbe Verhalten, wie die erste).

Babo erinnert an Will's Beobachtung (1), dafs salpeters. Silberoxyd aus dem Schwefelcyansinapin Schwefelcyansilber fällt. Er theilt ferner — als dafür sprechend, dafs das Schwefelcyansinapin als die Schwefelcyanverbindung einer gepaarten Base, die als *Sinapin* zu benennen wäre, zu betrachten sei — eine andere von Will wahrgenommene Reaction mit. Setzt man nämlich zu heifser concentrirter Lösung von Schwefelcyansinapin in 90procentigem Weingeist etwas concentrirte Schwefelsäure, so scheiden sich aus der erkalteten Flüssigkeit rectanguläre Blättchen aus, die Babo als ein saures Salz dieser als Sinapin zu benennenden Base betrachtet; mit wasserfreiem Weingeist ausgewaschen, aus Wasser und Weingeist mehrmals umkrystallisirt und bei 110° getrocknet ergab diese Verbindung die Zusammensetzung $C_{32}H_{26}NO_{12}, 2\ SO_3 = C_{32}H_{24}NO_{10}, HO, SO_3 + HO, SO_3$ (krystallisirt enthält sie noch 4 Aeq. Wasser), wonach Babo ihre Bildung durch die Gleichung $C_{34}H_{23}N_2S_2O_{10} + 2\ HO + 2\ SO_3 = C_{32}H_{26}NO_{12}, 2\ SO_3 + C_2NS_2H$ erklärt; sie reagirt stark sauer, ist leicht löslich in Wasser und kochendem Weingeist, fast unlöslich in Aether. Bei Zusatz von Barytwasser zu der Lösung dieses Salzes tritt, sobald das zweite Aeq. Schwefelsäure neu-

(1) Ann. Ch. Pharm. LXV, 218 f.

tralisirt ist, intensiv gelbe Färbung ein, und durch Ausfällen aller Schwefelsäure erhält man eine intensiv gelbe, deutlich alkalisch reagirende, viele Metalloxyde fällende Lösung der in der sauren Verbindung enthaltenen Base, die aber beim Verdunsten grüne, rothe und dann braune Färbung annimmt und einen nicht krystallisirbaren Rückstand läfst; auch durch Weingeist oder Aether läfst sich aus der wässerigen Lösung diese Base nicht ausfällen. Bei Versuchen, die Abscheidung der Base mittelst Bleioxydhydrat zu bewirken, schien sie mit diesem sich zu verbinden; es bildete sich eine gallertartige, in siedendem Wasser etwas lösliche Bleiverbindung. Bei dem Kochen der Lösung des sauren schwefels. Sinapins mit überschüssigem Baryt oder Kali bildet sich sogleich sinapins. Salz und Sinkalin. Die Salze des Sinapins sind farblos und weniger leicht zersetzbar als die freie Base. Das neutrale schwefels. Salz, aus dem sauren durch Ausfällen der Hälfte der Schwefelsäure mittelst Baryt und Verdampfen des Filtrats dargestellt, bildet eine farblose, leichtlösliche Krystallmasse. Das salzs. und das salpeters. Salz, aus dem vorigen durch Zersetzung mit Chlorbaryum oder salpeters. Baryt dargestellt, krystallisiren in feinen leicht löslichen Nadeln; das salzs. Salz giebt mit Platinchlorid einen harzartigen, beim geringsten Erwärmen sich bräunenden und zersetzenden Niederschlag; das salpeters. Salz kann auch durch Fällung einer siedenden Lösung von Schwefelcyansinapin mit salpeters. Silberoxyd, bis eben eine Reduction von Silber erfolgt, gebildet werden. Bei dem Erwärmen eines dieser Salze mit einer Lösung von Schwefelcyankalium bildet sich wieder Schwefelcyansinapin.

Sinapin (Schwefelcyansinapin).

Hinsichtlich des Verhaltens des Schwefelcyansinapins gegen Emulsin oder Synaptase ist Babo noch nicht zu genügenden Resultaten gekommen; mit Sicherheit glaubt er aber gefunden zu haben, dafs in dem gelben Senf noch eine andere schwefelhaltige Verbindung enthalten ist, welche die so leicht eintretende Zersetzung des Schwefelcyansina-

pins einleite und bei der Senfölbildung eine wichtigere Rolle spiele, als das Schwefelcyansinapin.

Physalin. Dessaignes und Chautard (1) haben den Bitterstoff von *Physalis alkekengi* untersucht. Sie erschöpften die Blätter mit Wasser und schüttelten den wässerigen Auszug zweimal längere Zeit mit Chloroform, aus welchem sich dann der Bitterstoff, den sie als *Physalin* bezeichnen, als weifses Pulver ausschied; dieses wurde durch Lösen in heifsem Weingeist, Behandeln der Lösung mit wenig Kohle und Ausfällen des Filtrats mit Wasser gereinigt. Das Physalin ist amorph, schwach-gelblich, erst schwach dann anhaltend bitter schmeckend; es erweicht gegen 180° und kommt bei 190° in teigiges Schmelzen, färbt sich aber auch dann und wird blasig; es brennt mit rufsiger Flamme ohne einen Rückstand zu hinterlassen; es löst sich wenig in kaltem, etwas mehr in siedendem Wasser, wenig in Aether, leicht in Chloroform und in Alkohol. Mit Säuren verbindet es sich nicht; in warmer Ammoniakflüssigkeit löst es sich leicht, ohne beim Abdampfen Ammoniak zurück zu halten. Es ist stickstofffrei; seine Zusammensetzung (nach dem Trocknen im leeren Raume) entsprach der Formel $C_{28}H_{16}O_{10}$. Seine weingeistige Lösung wird nicht durch ammoniakalisches salpeters. Silberoxyd gefällt; mit essigs. Bleioxyd und Ammoniak giebt sie einen gelblichen flockigen Niederschlag, dessen Oxydgehalt (nach dem Trocknen im leeren Raume) der Formel $C_{28}H_{15}O_9$, 3 PbO ungefähr entsprach (gefunden 54,3 pC. Bleioxyd). Dessaignes und Chautard machen auf die nahe Uebereinstimmung der für das Physalin und der von Scribe (2) für das Cnicin (aus Centaurea benedicta) gefundenen Zusammensetzung aufmerksam. — In den reifen Früchten der Physalis fanden sie Citronsäure.

Cubebin. Schuck (3) stellte Cubebin dar durch Ausziehen der mit $1/6$ Aetzkalk gemischten Cubeben mit Weingeist, Behandeln

(1) J. pharm. [3] XXI, 24; J. pr. Chem. LV, 323; N. Repert. Pharm. I, 216; Pharm. Centr. 1852, 814; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 593. — (2) Compt. rend. XV, 808; Berzelius' Jahresber. XXIII, 515. — (3) N. Repert. Pharm. I, 213.

des Abdampfrückstands des weingeistigen Extracts mit verdünntem Kali, Lösen des Rückstands in Weingeist, Kochen mit Thierkohle und Krystallisirenlassen; das Cubebin (nur 15 Gran wurden von 17 Unzen Cubeben erhalten) zeigte die von Soubeiran und Capitaine dafür angegebenen Eigenschaften; es schmolz bei 120°. Cubebin.

Lecocq (1) empfiehlt zur Darstellung von Santonin ohne Anwendung von Weingeist, das im Wesentlichen nach Calloud's (2) Verfahren dargestellte unreine Präparat nochmals an Kalk zu binden, die Lösung mit Thierkohle zu entfärben und mit Salzsäure zu zersetzen. Santonin.

Vogel d. j. und Wittwer (3) haben Versuche über den Einfluſs der Vegetation auf den Kohlensäuregehalt der Atmosphäre angestellt in der Art, daſs sie den Stengel mit den Blättern einer unversehrten Pflanze mittelst einer zusammengefügten Unterlage luftdicht in eine Glasglocke einschlossen, und mittelst eines Aspirators Luft ununterbrochen in die letztere und, nachdem sie mit der Pflanze in Berührung gewesen war, aus derselben heraus über Schwefelsäure und dann durch Aetzkali leiteten; gleichzeitig wurden stets Gegenversuche über den Kohlensäuregehalt von atmosphärischer Luft angestellt, die nicht mit lebenden Pflanzen in solcher Berührung gewesen war. Die Menge der durchgeleiteten Luft wurde mittelst des Aspirators nach dem Volum, die der Kohlensäure aus der Gewichtszunahme des Aetzkalis bestimmt. Es zeigte sich eine entschiedene Abnahme des Kohlensäuregehalts der Luft durch die Vegetation während der Tagesstunden, oft aber auch während der die Nacht einschlieſsenden Zeiträume, Pflanzenchemie. Pflanzenathmen.

(1) J. chim. méd. [3] VIII, 600. — (2) Jahresber. f. 1849, 487. — (3) Aus den Abhandl. d. math.-phys. Classe der k. bayr. Acad. d. Wissensch. VI, 2. Abth., 265 in d. Centralblatt f. Naturwissensch. u. Anthropologie, 1853, 112.

Pflanzenathmen.

welche letztere indefs (im März, April und Mai die Zeit von 6 bis 7 Uhr Abends bis 8 bis 9 Uhr Morgens umfassend) keineswegs den wahren Einflufs der Vegetation während der eigentlichen Nachtzeit repräsentiren konnten.

Garreau (1) betrachtet als das Resultat seiner neueren Untersuchungen über das Athmen der Pflanzen (2), dafs in ihnen, oder wenigstens in den Blättern und den jungen Trieben, gleichzeitig Oxydation einzelner ihrer Bestandtheile unter Bildung von Kohlensäure und Reduction von Kohlensäure vor sich gehe; die Bildung von Kohlensäure, die er dem Athmen der Thiere vergleicht, könne man leicht constatiren, wenn man in einem abgeschlossenen Raume Pflanzen bei Gegenwart von Barytwasser vegetiren lasse, wo selbst im Sonnenlicht kohlens. Baryt entstehe.

Ville (3) hat seine früheren Untersuchungen (4) über die Assimilation des Stickstoffs der Luft durch die Pflanzen und den Einflufs des Ammoniaks fortgesetzt. Er beharrt auch nach seinen neueren Versuchen, bei welchen er theilweise Pflanzen in ammoniakfreier Luft wachsen liefs und den Stickstoffgehalt der entwickelten Pflanzen mit dem des angewendeten Samens verglich, bei der Ansicht, dafs der freie Stickstoff der Atmosphäre zur Ernährung der Pflanzen verwendet werde. Hinsichtlich des Einflusses des Ammoniaks giebt er an, dafs durch Zusatz von $\frac{4}{10000}$ Ammoniakgas zu der Luft, in welcher die Pflanzen sich befinden, ihr Wachsthum beträchtlich befördert und die Erndte relativ stickstoffreicher werde. Beginne man die Anwendung des Ammoniakgases 2 bis 3 Monate vor dem Blühen der Pflanzen, so werde die Entwickelung derselben nicht gestört. Beginne man aber die Anwendung dieses Gases zur Zeit des Blühens, so werde dieses unterbrochen

(1) Compt. rend. XXXIV, 104. — (2) Ueber die früheren vgl. Jahresber. f. 1851, 553. — (3) Compt. rend. XXXV, 464. 650; Arch. ph. nat. XXI, 329; J. pr. Chem. LVIII, 10. 368; Pharm. J. Trans. XII, 489. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 550.

oder verlangsamt, die Pflanze treibe viele Blätter und bleibe ohne Früchte. Pflanzenathmen.

A. Knop und W. Knop (1) haben ihre Versuche über die Abhängigkeit der Pflanzen von der Atmosphäre (2) fortgesetzt. Wir heben aus dieser Untersuchung, welche die genannten Chemiker noch nicht abgeschlossen haben, zunächst nur Eine Schlufsfolgerung hervor, zu welcher sie durch Versuche mit dem Gas gelangten, das von Schöfslingen einer *Typha latifolia* in Wasser entwickelt wurde: dafs nämlich dieses, zum gröfsten Theil aus Stickstoff bestehende, Gas unabhängig von der Mutterpflanze durch eine Thätigkeit der Wurzelfasern aus dem Wasser aufgenommen und, nach Verbrauch eines Theils des darin enthaltenen Sauerstoffs, wieder ausgesondert wird.

Erfahrungen über das Absterben von Bäumen, deren Wurzeln durch die Nähe undichter Gasleitungsröhren mit Leuchtgas vergiftet wurden und verwesten, hat Ulex (3) mitgetheilt.

Wurzelabsorption.

Malaguti (4) führt als einen Beweis für die Aufnahme löslicher humins. (ulmins.) Salze durch die Pflanzen folgenden Versuch an. In zwei Gefäfse, welche unten eine Schicht Kies, darüber zerstofsene Ziegelsteine mit 1 pC. calcinirter Knochen und eben so viel Kreide enthielten, wurden gleiche Quantitäten Kressensamen gesäet, und nach dem Aufgehen der Pflanzen die eine Pflanzung mit destillirtem Wasser, die andere Pflanzung mit der einen Hälfte einer aus Torf bereiteten neutralen Lösung von humins. Ammoniak begossen. Die mit humins. Ammoniak begossenen Pflanzen waren dunkelgrün, die mit destillirtem Wasser begossenen hellgrün; erstere wogen bei der 22 Tage nach dem Säen vorgenommenen Erndte 15,15 Grm., letztere 12,55 Grm. Der mit humins. Ammoniak begossene

(1) Pharm. Centr. 1852, 593. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 553. — (3) J. pr. Chem. LVI, 257. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 140; Compt. rend. XXXIV, 112; Instit. 1852, 59; J. pr. Chem. LV, 331; Pharm. Centr. 1852, 145.

Wurzel-absorption.

Boden wurde nun durch abwechselnde Behandlung mit verdünnter Salzsäure und mit Ammoniak ausgezogen, und der neutralisirte Auszug zusammen mit dem nicht verbrauchten Rest der einen Hälfte der Lösung von humins. Ammoniak mit Chlorcalcium gefällt, wo 3,1 Grm. Niederschlag erhalten wurden, während die andere aufbewahrte Hälfte der Lösung ebenso behandelt 5,7 Grm. Niederschlag gab. 0,590 dieses im leeren Raume getrockneten Niederschlags enthielten 0,053 Kalk, und Malaguti berechnet hieraus, dafs aus dem zum Begiefsen verwendeten humins. Ammoniak 2,367 Grm. Huminsäure absorbirt worden seien.

Nach Taddei (1) wirkt der Humus für die Ernährung der Pflanzen, indem er aus den kohlens. Erden im Boden Kohlensäure austreibe und diese den Pflanzen darbiete.

Schlofsberger (2) hat Versuche darüber angestellt, wie die Wurzeln verschiedener Species derselben Pflanzengattung sich hinsichtlich der Absorption von Salzlösungen verhalten. Er liefs Pflanzen von *Polygonum fagopyrum* und *Polygonum tartaricum* mit den Wurzeln in Lösungen von schwefels. Kali und Chlorkalium von bekannter Verdünnung 36 bis 58 Stunden stehen, und schlofs dann auf die absorbirte Menge von Salzen aus dem Gehalt der noch rückständigen Flüssigkeiten an denselben. Die um etwa ⅛ an Volum verringerten rückständigen Flüssigkeiten waren etwas concentrirter als vor dem Versuch; in dem Verhalten der beiden Pflanzenarten zeigte sich aber kein bemerkenswerther Unterschied.

Nach Lassaigne (3) wirken lösliche Eisensalze in Boden, der sie nicht zersetzt, selbst in kleiner Menge schädlich auf die Pflanzen; in Boden, der durch Gehalt an kohlens. Kalk u. a. das Eisen in unlösliche oder schwer-

(1) Instit. 1852, 60. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 172. — (3) J. chim. méd. [3] VIII, 264; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 587; Instit. 1852, 123; J. pr. Chem. LVI, 380; Pharm. Centr. 1852, 384.

lösliche Verbindungen bringe, zeigen sich die Eisensalze indifferent für die Vegetation.

In der als *Protococcus vulgaris* bezeichneten Alge fand A. Lamy (1) zwei eigenthümliche Substanzen, welche er Phycinsäure und Phycit nennt. — Zur Darstellung der *Phycinsäure* wird die Alge mit warmem Weingeist ausgezogen; aus dem dunkelgrünen, im Wasserbad concentrirten Extract scheiden sich körnige, mit einer gallertartigen Masse umgebene Krystalle aus, die nach dem Abwaschen mit kaltem Aether und wiederholtem Umkrystallisiren aus Weingeist die Phycinsäure rein geben (aus 1000 Grm. der Alge erhielt Lamy etwa 10 Grm. reine Phycinsäure). Diese ist weifs, fettig anzufühlen, unlöslich in Wasser, löslich in 15 Theilen siedenden wasserfreien Weingeists (die concentrirte Lösung gesteht beim Erkalten zu einer undeutlich krystallinischen Masse; eine verdünntere giebt bei langsamem Verdunsten nadelförmige Krystalle), löslich auch, namentlich in der Hitze, in Aether, Aceton, flüchtigen und fetten Oelen; sie ist geschmack- und geruchlos; im reinen Zustand verändert sie sich nicht an der Luft; sie schmilzt bei etwa 136° unter bräunlicher Färbung und gesteht dann zu einer seideartigen krystallinischen Masse von 0,896 spec. Gew.; bei 250° beginnt sie zu sieden und zersetzt zu werden; bei der Destillation derselben gehen ölartige Producte über. Sie ergab im Mittel 70,2 pC. Kohlenstoff, 11,8 Wasserstoff, 3,7 Stickstoff. Die weingeistige Lösung reagirt neutral. Die Phycinsäure bildet mit Kali und mit Natron neutral reagirende, in feinen Nadeln krystallisirende Salze, deren wässerige Lösung wie Seifenwasser schäumt und welche schon durch schwache Säuren, jedoch nicht durch Kohlensäure, zersetzt werden. Die Phycinsäure löst sich in Schwefelsäure unter schwacher Färbung und wird durch Zusatz von Wasser wieder abgeschieden; durch die Einwirkung gewöhnlicher Salpetersäure bei 100° bildet sich

Protococcus vulgaris.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 129; im Ausz. J. pharm. [3] XXII, 43; J. pr. Chem. LVII, 21; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 369.

Protococcus vulgaris. ein leichtes, wenig flüchtiges Oel, in welchem ein krystallisirbarer saurer Körper enthalten ist. — Wird die von der ausgeschiedenen Phycinsäure getrennte Flüssigkeit weiter eingedampft, so theilt sie sich in zwei Schichten, deren obere den unreinen Farbstoff enthält. Die untere, weniger gefärbte Schichte schmeckt süfs, und giebt bei langsamem Verdunsten prismatische Krystalle, die von dem anhängenden schwärzlich-grünen Syrup durch Auspressen zwischen Leinwand, Waschen mit sehr wenig kaltem Wasser und wiederholtes Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt werden. Die so erhaltene Substanz, *Phycit*, bildet farblose grofse Krystalle von 1,59 spec. Gew., ist leicht löslich in Wasser, sehr wenig löslich in wasserfreiem Weingeist, schmeckt zuckersüfs und kühlend, schmilzt bei 112° ohne dabei Wasser abzugeben, beginnt bei 160° ohne merkliche Zersetzung zu sieden und riecht dabei nach schwach-gebranntem Mehl, zersetzt sich bei höherer Temperatur, entwickelt auf glühenden Kohlen einen Geruch nach gebranntem Zucker. Der Phycit dreht die Polarisationsebene des Lichtes nicht; er ist nicht gährungsfähig. Er reagirt neutral; Basen verändern ihn selbst bei dem Kochen nur langsam; Schwefelsäure löst ihn schon in der Kälte, und es bildet sich eine Säure, die mit Baryt ein krystallisirbares Salz giebt; Salpetersäure löst ihn und wirkt beim Erwärmen heftig darauf ein, unter Bildung von Oxalsäure. Seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{12}H_{15}O_{12}$. Der Phycit kann auch so dargestellt werden, dafs man die Alge während einiger Stunden mit Wasser kocht, die filtrirte und entfärbte Flüssigkeit zu Syrupdicke eindampft, die gummiartigen Bestandtheile durch 95procentigen Weingeist oder basisch-essigs. Bleioxyd ausfällt, und aus dem Filtrat durch langsames Verdunsten den Phycit auskrystallisiren läfst. — Ueber die im Protococcus vulgaris noch enthaltenen Farbstoffe, welche Lamy als in Wasser lösliche und unlösliche unterscheidet, hat er nichts Bestimmteres mitgetheilt.

Dause (1) verglich das Verhalten der Ratanhiawurzel mit dem der Tormentillwurzel, Buchner d. ä. (2) die Eigenschaften der auf nassem und auf trockenem Boden gewachsenen Valerianawurzeln; Winckler (3) widersprach dem von Chatin behaupteten Jodgehalt der Sassaparillawurzel. Wurzeln.

Völcker (4) untersuchte die Zusammensetzung *A* der Pastinakwurzel (5), *B* einer Varietät gelber Rüben (*White Belgian Carrot*) (6). Für die ungetrockneten Wurzeln giebt er die Zahlen :

	A	B
Wasser	82,050	87,338
Zellgewebe	8,022	3,471
Unorgan. Bestandth. bei dem Zellgewebe	0,208	0,145
Unlösliche Proteïnverbindungen	0,550	0,169
Lösliches Caseïn	0,665	0,498
Gummi und Pectin	0,748	0,885
In Alkohol unlösliche Salze	0,455	0,293
Zucker	2,882	6,544
In Alkohol lösliche Salze	0,339	0,409
Ammoniak (in Form von Ammoniaksalzen)	0,038	0,008
Stärkmehl	3,507	—
Oel	0,546	0,203
	100,005	99,963.

C. Schmidt (7) untersuchte die Mohrrübe (*Daucus carota*) und zwar bei Dorpat *A* auf gutgedüngtem Gartenboden, *B* auf schwarzem Ackerboden, *C* auf Sandboden gewachsene. Er fand darin :

	A	B	C
Bei 100° getrockneten Rückstand	13,08	13,55	13,19 pC.
und in diesem :			
Rohrzucker	7,19	7,81	8,07
Stickstoff	0,357	0,311	0,214

(1) J. pharm. [3] XXI, 99; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 335. — (2) N. Repert. Pharm. I, 157; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 429. — (3) Pharm. Centr. 1852, 479. — (4) Journ. of the R. Agricult. Soc. of England XIII, Part II, 385. — (5) Ueber die Zusammensetzung der Asche vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, Nr. 139 der Tabelle zu S. 1074. — (6) Ueber die Zusammensetzung der Asche vgl. Jahresber. f. 1849, Nr. 174 bis 181 der Tabelle F zu S. 656. — (7) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 325.

Wurzeln. Schmidt erörtert nach dem Zucker- und dem Stickstoffgehalt das Alkohol- und das Nähräquivalent dieser Rüben.

Dafs in frischem Runkelrübensaft kein Ammoniak enthalten ist, sondern beim Sieden desselben Ammoniak nur als Zersetzungsproduct entwickelt wird, bestätigte Michaelis (1).

Ueber die als Kusso oder Kosso bezeichneten Blüthen von *Brayera anthelmintica* Kunth oder *Hagenia abyssinia* Lamark stellten Viale und Latini (2) Versuche an; sie glauben, es sei darin eine eigenthümliche organische Säure, *Hagensäure*, an Ammoniak gebunden enthalten.

Samen und Früchte. Walz (3) machte Mittheilungen über die Samen von *Datura arborea* L.

Loewenich (4) fand in der in einer Cocosnufs befindlichen, schon sauer gewordenen Flüssigkeit 90,1 pC. Wasser, 4,1 Zucker, 1,8 Gummi, 2,8 Extractivstoffe (Fett), 0,5 in Weingeist lösliche und 0,6 in Weingeist unlösliche Salze; die in der sauren Flüssigkeit enthaltene Säure betrachtet er als Metacetonsäure.

Ueber die Gewinnung des Opiums in Britisch-Indien hat Eatwell (5) Nachrichten mitgetheilt und die Zusammensetzung desselben in verschiedenen Phasen seiner Bereitung untersucht. Er fand *A* in frischem, *B* in bei 93° bis zur Normalconsistenz eingedampftem, *C* in einer offenen Schale bis zum Festwerden eingedampftem Mohnsaft für 1000 Theile :

	A	B	C
Morphin	5,55	24,9	26,1
Narcotin	16,35	30,9	32,8
Sonst in Alkohol Lösliches (Codeïn, Narceïn, Mekonsäure, Harz u. a.)	260,5	546,7	630,4
In Alkohol Unlösliches (Lignin, Caoutchouc u. a.)	112,6	215,0	213,7
Wasser und bei 93° Flüchtiges	605,0	182,5	97,0
	1000,0	1000,0	1000,0

(1) J. pr. Chem. LVII, 182. — (2) Corrispondenza scientifica in Roma del 20. Nov. 1852. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 353. — (4) Daselbst, 218. — (5) Pharm. J. Trans. XI, 269. 306. 359; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 385.

Mit Weglassung des Wassers und des bei 93° Flüchtigen auf 100 berechnet : Samen und Früchte.

	A	B	C
Morphin	1,4	3,1	2,9
Narcotin	4,0	3,8	3,6
In Alkohol Lösliches	65,9	66,9	69,8
In Alkohol Unlösliches	28,5	26,3	23,7
	99,8	100,1	100,0

Die Ursache der Verschiedenheit in dem Gewichtsverhältnifs der beiden Basen bei *A* einerseits und *B* und *C* andererseits läfst Eatwell unentschieden.

Bei Bearbeitung der unreifen Beeren von *Rhamnus cathartica* erhielt Winckler (1) den als *Rhamnin* bezeichneten krystallisirbaren Stoff aus dem wässerigen Decoct des Auspresfsrückstandes der Beeren; aus dem Abdampfrückstand des ausgeprefsten Saftes erhielt er durch Ausziehen mit heifsem wasserfreiem Weingeist, Ausfällen von Extractivstoffen mittelst Aether und Verdunsten der alkoholisch- ätherischen Lösung den als *Cathartin* bezeichneten Bitterstoff. Untersuchung verschiedener Pflanzen.

Walz (2) hat Mittheilungen gemacht über die Bereitung und die Wirkungen der von ihm in *Gratiola officinalis* aufgefundenen Stoffe (3). — Derselbe erhielt (4), indem er das Kraut von *Digitalis purpurea* der Dampfdestillation unterwarf, auf der Oberfläche des übergehenden, sehr schwach sauer reagirenden Wassers fettartige, in kaltem Wasser und in Aetzammoniak unlösliche, in warmem Wasser schmelzende, in Weingeist und Aether lösliche Schuppen, die er *Digitalosmyn* nennt und als das riechende Princip der Pflanze betrachtet.

Kurze Mittheilungen über einen in *Monotropa Hypopitys* enthaltenen und als dem Indigo analog betrachteten Stoff machte Reinsch (5); Winckler über den Stickstoffgehalt der Kirschlorbeerblätter (6), in welchen er aufser dem Amygdalin noch eine stickstoffhaltige gepaarte Zuckerver-

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 1; vgl. Jahresber. f. 1849, 488. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 4. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 568. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 86. — (5) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 193. — (6) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 218.

Untersuchung verschiedener Pflanzen.

bindung annimmt, und in gleichem Sinne über den Stickstoffgehalt der bitteren Mandeln (1).

Versuche mit den Stengeln von *Solanum Dulcamara* beschrieb Wittstein (2) (er glaubt, dafs darin eine eigenthümliche Base *Dulcamarin* $C_{65}H_{50}NO_{29}$ enthalten sei), und eine Analyse des Saftes der reifen Früchte dieser Pflanze gab Legrip (3).

Aus der Familie der Rubiaceen, deren Glieder durch Rochleder selbst und unter seiner Leitung in den letzten Jahren vielfach bearbeitet wurden (vgl. S. 681), ist 1852 namentlich das Kraut von *Rubia tinctorum* und von *Galium verum* und *Galium aparine* genauer untersucht worden.

Rubia tinctorum.

E. Willigk (4) beschäftigte sich mit den Blättern der *Rubia tinctorum*. Das wässerige Decoct wurde mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt, wo ein Niederschlag *N* entstand. Die davon getrennte Flüssigkeit enthielt *Citronsäure*, die durch basisch-essigs. Bleioxyd ausgefällt wurde; in diesem Niederschlag, mehr aber noch in der davon abfiltrirten Flüssigkeit war auch *Rubichlorsäure* (5) enthalten. Der Niederschlag *N* wurde mit verdünnter Essigsäure digerirt, und in der so entstehenden Lösung eine eisengrünende, als *Rubitannsäure* bezeichnete Gerbsäure gefunden, für welche im hypothetisch-wasserfreien Zustand Willigk die Zusammensetzung $C_{14}H_8O_9$ annimmt; das bei Behandlung mit verdünnter Essigsäure ungelöst Bleibende enthielt auch schwefels. Bleioxyd.

Galium verum und Galium aparine.

R. Schwarz (6) erhielt bei der Untersuchung des Krauts von *Galium verum* und *Galium aparine* aus dem Decoct durch Fällen mit einfach-essigs. Bleioxyd einen grüngelben Niederschlag, welcher u. a. *Citronsäure* enthielt; die

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 289. — (2) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 364. 495. — (3) J. chim. méd. [3] VIII, 198. — (4) Wien. Acad. Ber. VIII, 18; Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 339; J. pr. Chem. LVIII, 118; Pharm. Centr. 1852, 373; Chem. Gaz. 1852, 275. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 547. — (6) Wien. Acad. Ber. VIII, 26; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 57; J. pr. Chem. LVIII, 126.

Galium verum und Galium aparine.

davon getrennte Flüssigkeit gab mit basisch-essigs. Bleioxyd einen chromgelben Niederschlag, in welchem eine eisengrünende, als *Galitannsäure* bezeichnete und im hypothetisch-wasserfreien Zustand als $C_{14}H_8O_{10}$ betrachtete Gerbsäure enthalten war; die von dem letzteren Niederschlag getrennte Flüssigkeit gab auf Zusatz von Ammoniak eine weifsliche Fällung, in welcher aufser viel sechsfachbasisch-essigs. Bleioxyd auch *Rubichlorsäure* enthalten war. *Galium verum* enthielt mehr Galitannsäure, *Galium aparine* mehr Citronsäure, beide ungefähr gleichviel Rubichlorsäure.

Bestandtheile der Rubiaceen überhaupt.

Rochleder (1) hat die Resultate der (in den früheren Jahresberichten und dem Vorstehenden enthaltenen) Untersuchungen über Pflanzen der natürlichen Familie der Rubiaceen zusammengestellt. Schon im vorhergehenden Jahresbericht (S. 573) gaben wir nach einer früheren Mittheilung an, was Rochleder Gemeinsames an den dort aufgezählten Pflanzen aus dieser Familie findet. Die Gerbsäuren $C_{14}H_8O_n$, welche in diesen Pflanzen enthalten sind, bilden die Reihe :

Ipecacuanhasäure	$C_{14}H_8O_6$	in Cephaëlis Ipecacuanha (Wurzel)
Kaffeegerbsäure	$C_{14}H_8O_7$	„ Coffea arabica (Samen) u. Chiococca racemosa (Wurzel)
Chinovagerbsäure	$C_{14}H_8O_7$	„ Portlandia grandiflora (Rinde)
Aspertannsäure	$C_{14}H_8O_8$	„ Asperula odorata (Kraut)
Rubitannsäure	$C_{14}H_8O_9$	„ Rubia tinctorum (Kraut)
Chinagerbsäure	$C_{14}H_8O_9$	„ Cinchona scrobiculata (Rinde)
Galitannsäure	$C_{14}H_8O_{10}$	„ Galium verum (Kraut).

Diese Säuren — aus welchen 2 Aeq. Kohlenstoff und 2 Aeq. Wasserstoff leicht austreten und deren Formel Rochleder defswegen auch $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_6}{C_2\,H_2}O_n$ schreibt — vermitteln nach seiner Ansicht hauptsächlich das Gemeinsame bei den Rubiaceen. Die verschiedenen Abtheilungen enthalten sie und die anderen characteristischen Bestandtheile, wie folgende von Rochleder gegebene Uebersicht zeigt :

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 64; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 64; J. pr. Chem. LVIII, 103; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 187; Pharm. Centr. 1852, 394; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 230; Chem. Gaz. 1852, 286.

Stellatae :

Gerbsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_6}{C_2\,H_2}O_n$ (n=8, 9 o. 10) Rubichlorsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_6}{C_2\,H_2}O_9$ Citronsäure $C_{12}H_6O_{12}$

Cinchonaceae :

Gerbsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_6}{C_2\,H_2}O_n$ (n = 7 o. 9) Chinasäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_6}{C_2\,H_2}O_8$ Chinovasäure $C_{12}H_9O_3$

Coffeaceae :

Gerbsäure $\genfrac{}{}{0pt}{}{C_{12}H_6}{C_2\,H_2}O_n$ (n = 6 o. 7) Citronsäure $C_{12}H_6O_{12}$
o. Chinovasäure $C_{12}H_9O_3$
o. Zucker o. Stärkmehl $C_{12}H_{10}O_{10}$

Hinsichtlich der übrigen Vergleichungen und Zusammenstellungen Rochleder's müssen wir auf die Abhandlung selbst verweisen; er glaubt den Weg für die Erkenntniſs angebahnt, in welchen Beziehungen die Aehnlichkeit in der Form von Pflanzen zu der Zusammensetzung steht.

In derselben Richtung sind durch Rochleder und unter seiner Leitung Pflanzen aus der natürlichen Familie der Ericineen untersucht worden.

Calluna vulgaris. (Erica vulgaris). Rochleder (1) selbst untersuchte die *Calluna vulgaris (Erica vulgaris)*. Aus dem weingeistigen Decoct der ganzen Pflanze wurde der Weingeist abdestillirt, der Rückstand mit Wasser behandelt, wo Wachs, Fett und Chlorophyll ungelöst blieben, und das gelbe wässerige Filtrat mit einfach-essigs. Bleioxyd gefällt; in dem entstehenden schmutziggelben Niederschag war eine eisengrünende Gerbsäure enthalten, die bei Behandlung des Niederschlags mit sehr verdünnter Essigsäure in Lösung ging, und aus der Lösung bei Siedehitze durch basisch-essigs. Bleioxyd ausgefällt wurde. Rochleder bezeichnet diese Gerbsäure als *Callutannsäure*, und betrachtet sie im hypothetisch-wasserfreien Zustand als $C_{14}H_6O_8$; aus dem chromgelben Bleisalz durch Schwefelwasserstoff abgeschieden bleibt sie nach dem Abdampfen der wässerigen Lösung in einem Strom von Kohlensäure als bernsteingelbe Masse zurück; sie giebt mit Zinnchlorid einen eigelben, im Ueberschuſs des Fällungsmittels löslichen Niederschlag; sie oxydirt sich unter

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 286; J. pr. Chem. LVIII, 189; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 354; Pharm. Centr. 1852, 756; Chem. Gaz. 1852, 466.

dem Einflufs von Alkalien und alkalischen Erden rasch, und reducirt Silberoxyd. Die Callutannsäure wird in wässeriger Lösung durch Mineralsäuren, namentlich in der Wärme, verändert und zu einem amorphen, gelben bis rothgelben Farbstoff, dem *Calluxanthin* $C_{14}H_5O_7$, welches in heifsem Wasser löslich, in kaltem Wasser beinahe unlöslich ist, in Alkohol sich löst und in alkalischen Flüssigkeiten gelöst sich rasch oxydirt. — In den Blättern und Zweigen der Pflanze sind auch Spuren eines ätherischen Oels enthalten, die sich beim Auskochen mit Wasser verflüchtigen; ferner findet sich darin noch eine Säure, welche Rochleder für *Citronsäure* hält, und eine geringe Menge *Ericolin*. **Calluna vulgaris. (Erica vulgaris).**

Kawalier (1) untersuchte die Blätter von *Arctostaphylos uva ursi*. — Das braungelbe wässerige Decoct der Blätter der Bärentraube gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen grünlich-blafsgelben Niederschlag, in welchem *Gallussäure* enthalten war. Die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit wurde in einer Retorte concentrirt, und durch Schwefelwasserstoff von Blei befreit; sie enthielt Zucker, welcher durch Zusatz von Bierhefe vergohren werden konnte, ohne dafs das in der Flüssigkeit enthaltene Arbutin dabei zersetzt würde. Die zur Syrupdicke concentrirte Flüssigkeit (einerlei, ob sie in Gährung versetzt worden war oder nicht) gab bei längerem Stehen sternförmig gruppirte Prismen von *Arbutin* und erstarrte zuletzt zu einem Brei von diesen Krystallen. Das Arbutin, durch Auspressen, Lösen in siedendem Wasser und Behandeln mit Thierkohle gereinigt, bildet farblose, bitterschmeckende, büschelförmig vereinigte Nadeln $C_{32}H_{24}O_{21} = C_{32}H_{22}O_{19} + 2\,HO$; die Krystalle verlieren die 2 Aeq. Wasser bei 100°, ohne undurchsichtig zu werden. Bei stärkerem Erhitzen schmilzt das Arbutin, **Arctostaphylos uva ursi.**

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 290; J. pr. Chem. LVIII, 193; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 356; Pharm. Centr. 1852, 761; Chem. Gaz. 1853, 61; vorläufige Mittheilung der Resultate Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 241.

Arctostaphylos uva ursi. ohne weiter Wasser abzugeben, und erstarrt dann zu einer amorphen rissigen Masse; seine wässerige Lösung reagirt neutral, und giebt mit Eisenoxydsalzen, einfach-essigs. und basisch-essigs. Bleioxyd keinen Niederschlag. — Durch Emulsin (1) wird das Arbutin zu Traubenzucker und *Arctuvin* $C_{20}H_{10}O_7$ gespalten ($C_{32}H_{24}O_{21} = C_{12}H_{14}O_{14} + C_{20}H_{10}O_7$). Bei mehrtägiger Einwirkung von Emulsin aus süfsen Mandeln auf eine wässerige Lösung von Arbutin in einem verschlossenen Gefäfse an einem mäfsig warmen Orte färbte sich die Flüssigkeit röthlich, und hinterliefs dann bei 100° verdunstet einen bräunlich gefärbten Rückstand. Bei Behandlung des letzteren mit Aether blieb Traubenzucker ungelöst, und die ätherische Lösung gab Krystalle von Arctuvin, die durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol oder Aether und Behandlung mit Thierkohle rein erhalten wurden. Das Arctuvin bildet farblose, bittersüfs schmeckende vierseitige Prismen $C_{20}H_{10}O_7$, die bei 100° Nichts an Gewicht verlieren und bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt werden können. Die wässerige Lösung des Arctuvins giebt mit basisch-essigs. Bleioxyd und etwas Ammoniak einen weifsen, bald braungrau werdenden Niederschlag; mit tropfenweise zugesetzter Eisenchloridlösung eine blaue, sogleich ins Grüne ziehende und dann verschwindende Färbung. Durch wässeriges zweifach-chroms. Kali wird das Arctuvin schon in der Kälte oxydirt, unter Bildung eines braunen Niederschlags, welcher mit überschüssigem wässerigem zweifach-chroms. Kali gekocht eine dunkelbraunrothe Lösung giebt, aus welcher Salzsäure eine flockige schwarzbraune Chromoxydverbindung abscheidet. Mit etwas Wasser befeuchtetes Arctuvin wird, wenn Ammoniakgas bei Zutritt der Luft darauf einwirkt, bald schwarz; die so entstehende Verbindung, *Arc-*

(1) Nach Kawalier ist in den Blättern der Bärentraube selbst eine Substanz enthalten, welche, wie Emulsin, das Arbutin in Arctuvin und Zucker zerfallen lassen kann.

tuvein, ist bei 100° getrocknet grau und $C_{20}H_{10}N_3O_{20}$, mit Wasser befeuchtet wird sie wieder schwarz; ihre Bildung erklärt Kawalier durch die Gleichung $C_{20}H_{10}O_7 + 2 NH_3 + 12 O - 10 H + NH_4O = C_{20}H_{10}N_3O_{20}$. Arctostaphylos uva ursi.

Die Mutterlauge vom Arbutin enthält, wenn ihr alles noch darin enthaltene Arbutin durch Aether entzogen wurde, Zucker (falls dieser nicht schon vorher durch Gährung entfernt worden war), eine braune harzartige Substanz und *Ericolin*. Die harzartige Substanz scheidet sich beim Erwärmen der mit Salzsäure oder Schwefelsäure versetzten Mutterlauge aus, und ist, durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser gereinigt, bei 100° getrocknet ein sprödes, beinahe schwarzes, beim Erhitzen schmelzendes Harz, dessen Zusammensetzung Kawalier entsprechend der Formel $C_{80}H_{35}O_{31}$ fand, welche er, $= 2 C_{40}H_{17}O_{15} + HO$, auf das Oxydationsproduct einer dem Terpentinöl isomeren Substanz $C_{40}H_{32}$ bezieht. Bei dem Erwärmen der Mutterlauge mit Salzsäure oder Schwefelsäure geht ein flüchtiges Oel über, welches Kawalier *Ericinol* nennt und als ein Zersetzungsproduct des Ericolins betrachtet; dieses Oel ist frisch bereitet farblos, bräunt sich aber bald unter Absorption von Sauerstoff (so verändertes Oel ergab die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_5$). — Noch enthalten die Blätter der Bärentraube Wachs, Fett, Chlorophyll, Pflanzenfaser und Spuren einer Gerbsäure neben der Gallussäure.

R. Schwarz (1) untersuchte die Blätter von *Rhododendron ferrugineum*. — Der Abdampfrückstand des grünen weingeistigen Decocts hinterliefs bei der Behandlung mit Wasser Wachs, Harz, Fett und Chlorophyll ungelöst. Die filtrirte wässerige Flüssigkeit gab mit einfach-essigs. Bleioxyd einen gelben Niederschlag; bei der Behandlung des letzteren mit verdünnter Essigsäure entstand eine goldgelbe Lösung, aus welcher überschüssiges basisch-essigs. Bleioxyd Rhododendron ferrugineum.

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 298; J. pr. Chem. LVIII, 202; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 361; Pharm. Centr. 1852, 778; Chem. Gas. 1853, 44.

Rhododendron ferrugineum. bei Siedehitze eine chromgelbe Verbindung einer eisengrünenden Gerbsäure mit Bleioxyd fällte. Diese Gerbsäure nennt Schwarz *Rhodotannsäure* und betrachtet sie im hypothetisch-wasserfreien Zustand als $C_{14}H_6O_7$; im freien Zustand läfst sich dieselbe, durch Abdampfen der wässerigen Lösung in einem Strom von Kohlensäure, als bernsteingelbe Masse darstellen; ihre wässerige Lösung giebt mit Zinnchlorid einen schön gelben Niederschlag. Beim Erwärmen mit Mineralsäuren verhält sich die Rhodotannsäure ähnlich wie die Callutannsäure (S. 683), und giebt eine rothgelbe Substanz, *Rhodoxanthin*, welches Schwarz im reinen Zustand als $C_{14}H_7O_8$ betrachtet. — Bei dem Auskochen der Blätter mit Wasser ging ein lichtgelbes Oel über, dessen Zusammensetzung einmal der Formel $C_{80}H_{64}O_2$, ein andermal $C_{80}H_{64}O_3$ entsprach, und in dem überdestillirten Wasser sind auch flüchtige Säuren, nach Schwarz' Vermuthung Essigsäure oder Ameisensäure und Buttersäure, enthalten; in dem wässerigen Decoct vermuthete Schwarz auch etwas *Citronsäure*, wenig *Ericolin* und Oxydationsproducte der Rhodotannsäure.

Ledum palustre. E. Willigk (1) untersuchte die Blätter von *Ledum palustre*. Das braunrothe wässerige Decoct derselben gab mit einfach-essigs. Bleioxyd erst einen in Essigsäure beinahe unlöslichen schmutzig-braunen Niederschlag, aus welchem *Citronsäure* erhalten werden konnte, später einen gelben, in verdünnter Essigsäure leicht löslichen Niederschlag. Wurde beim Erscheinen des letzteren der bereits entstandene Niederschlag von der Flüssigkeit getrennt und diese mit basisch-essigs. Bleioxyd versetzt, so schied sich ein gelbes Bleisalz einer eisengrünenden Gerbsäure ab, welche Willigk *Leditannsäure* nennt und im hypothetisch-wasserfreien Zustand als $C_{14}H_6O_6$ betrachtet. Diese wird beim Erwärmen mit Salzsäure oder Schwefelsäure zu rothgelbem

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 302; J. pr. Chem. LVIII, 205; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 363; Pharm. Centr. 1852, 790.

bis rothem *Ledixanthin*, bei 100° getrocknet $C_{14}H_6O_6$, welches bei der trockenen Destillation neben einem dunkelen Oele auch eine farblose Flüssigkeit giebt, die nach einiger Zeit zu perlmutterglänzenden Krystallen von den Reactionen des Brenzcatechins erstarrt. — Beim Auskochen der Blätter verflüchtigt sich mit dem Wasser ein blafsgelbes ätherisches Oel, welches stark und nicht unangenehm riecht und in Wasser ziemlich löslich ist; es ergab die Zusammensetzung $C_{80}H_{63}O_5$, welche Willigk zu 7 $C_{10}H_8$ + $C_{10}H_7O_5$ zerlegt und als die eines Gemenges aus einem dem Terpentinöl isomeren Oel und einem Oxydationsproduct desselben deutet; das zugleich mit übergegangene Wasser enthielt eine geringe Menge flüchtiger Säuren, nach Willigk's Vermuthung Essigsäure oder Ameisensäure und Valeriansäure. — Das mit basisch-essigs. Bleioxyd ausgefällte wässerige Decoct gab, von Blei befreit und eingedampft, mit etwas Schwefelsäure destillirt einen sich abscheidenden harzartigen Körper und ein unter Kohlensäureentwickelung mit dem Wasser übergehendes Oel; letzteres wurde mit dem beim Auskochen der Blätter mit Wasser übergehenden im Wesentlichen identisch befunden (seine Zusammensetzung entsprach der Formel $C_{40}H_{31}O_4$), und von Willigk als *Ericinol* (vgl. S. 685), das Zersetzungsproduct des Ericolins, betrachtet. Ledum palustre.

Rochleder und R. Schwarz (1) haben sich gleichfalls mit der Untersuchung der Blätter des Ledum palustre beschäftigt, aus welchen sie die Leditannsäure auch so erhielten, dafs sie den Abdampfrückstand des weingeistigen Decocts mit Wasser behandelten, die wässerige Lösung mit einfach-essigs. Bleioxyd fällten, den Niederschlag mit verdünnter Essigsäure behandelten, die entstehende Lösung bei Siedehitze mit basisch-essigs. Bleioxyd fällten, den hier sich bildenden Niederschlag in Wasser mit Schwefelwasser-

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 307; J. pr. Chem. LVIII, 210; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 366; Pharm. Centr. 1852, 812.

Ledum palustre.

stoff zersetzten und die heifs filtrirte wässerige Lösung in einem Strom von Kohlensäure zur Trockne brachten. Auch sie nehmen für die hypothetisch-wasserfreie Leditannsäure die Formel $C_{14}H_6O_6$ an; diese Säure giebt mit Zinnchlorid einen schön-gelben Niederschlag. — Als das wässerige Decoct der Blätter, bei einer nicht bis zum Sieden gehenden Wärme zu Honigdicke concentrirt, mit 40grädigem Weingeist vermischt wurde, schied sich ein unlöslicher Theil aus (dieser war nun in Wasser nur theilweise löslich, und schien ein Gemenge von Pectin und Parapectin zu sein) und eine rothbraune Lösung bildete sich. Der Eindampfrückstand der letzteren wurde nach Verflüchtigung des Alkohols mit Barytwasser versetzt, in das Filtrat Kohlensäure geleitet, die vom entstehenden Niederschlag getrennte Flüssigkeit mit einfach-essigs. Bleioxyd und nach dem Filtriren mit etwas überschüssigem basisch-essigs. Bleioxyd versetzt, dem Filtrat nun Alkohol zugemischt und das sich jetzt niederschlagende weifse Bleisalz unter Wasser durch Schwefelwasserstoff zersetzt; die blafsgelbe Lösung hinterliefs im Kohlensäurestrom zur Trockne gebracht das *Ericolin*, nach einer von Rochleder und Schwarz nicht als sicher betrachteten Analyse $C_{16}H_{15}O_{21}$, welches beim Erwärmen mit schwefelsäurehaltigem Wasser Ericinol und eine huminartige Substanz gab.

Bestandtheile der Ericineen überhaupt.

Rochleder (1) hat die Resultate dieser Untersuchungen über Pflanzen aus der Familie der Ericineen zusammengestellt. Er hebt hervor, dafs in allen eine Gerbsäure $C_{14}H_6O_n$ (im hypothetisch-wasserfreien Zustand) enthalten ist :

Gallussäure	$C_{14}H_6O_{10}$	in	Arctostaphylos uva ursi
Callutannsäure	$C_{14}H_6O_8$	„	Calluna vulgaris
Rhodotannsäure	$C_{14}H_6O_7$	„	Rhododendron ferrugineum
Leditannsäure	$C_{14}H_6O_6$	„	Ledum palustre,

und dafs nach Kuberth's Untersuchungen auch in der

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 310; J. pr. Chem. LVIII, 218; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 368; Pharm. Centr. 1852, 819; Chem. Gaz. 1853, 187.

Erica herbacea eine ähnliche Säure, *Eritannsäure* $C_{14}H_8O_7$, enthalten ist; dafs diese Säuren sämmtlich (mit Ausnahme der Gallussäure) eisengrünende Gerbsäuren sind und mit Zinnchlorid gelbe Fällung geben, und dafs sie bei Einwirkung von Schwefelsäure oder Salzsäure in der Wärme unter Austreten der Elemente des Wassers einen gelben oder rothen Farbstoff geben. Alle diese Pflanzen enthalten nach ihm Ericolin, einen indifferenten Stoff, der mit Säuren erwärmt unter anderen Producten auch ein flüchtiges Oel giebt; alle diese Pflanzen enthalten auch fertig gebildetes flüchtiges Oel, wahrscheinlich alle auch geringe Mengen von Citronsäure. Bestandtheile der Ericineen überhaupt.

Der Richtung Rochleder's, die ähnliche Form von Pflanzen mit dem Gehalt an ähnlichen Bestandtheilen in Beziehung zu bringen, schliefst sich eine Mittheilung Wicke's an.

Zur Physiologie der Spiräen.

Wicke (1) theilt die Beobachtung mit, dafs nicht nur in dem Destillat von den Blumen, sondern auch in dem von dem Kraut und dem Wurzelstock der *Spiraea ulmaria* salicylige Säure (Salicylwasserstoff, spirige Säure) enthalten ist, und dafs auch das Destillat des Krauts von *Sp. digitata*, *Sp. lobata* und *Sp. Filipendula* dieselbe enthält; die reichlichste Menge erhielt er aus dem Kraut der gefüllten Varietät der *Sp. ulmaria*. In dem Destillat des Krauts von stauden- und strauchartigen Spiräen, *Sp. Aruncus*, *Sp. sorbifolia* und *Sp. japonica*, fand er keine salicylige Säure, hingegen Blausäure; in dem Destillat von den Blättern, Trieben und Rinden von *Sp. laevigata*, *Sp. acutifolia*, *Sp. ulmifolia*, *Sp. opulifolia* weder salicylige Säure noch Blausäure. Wicke hebt hervor, dafs die krautartigen Spiräen durch die salicylige Säure, die sie bei Destillation mit Wasser geben, characterisirt sind; dafs andererseits die Blattbildung der Spiräen, welche Blausäure geben, der von anderen Pflanzen,

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 175; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 235.

Zur Physiologie der Spiräen.

welche gleichfalls Blausäure geben, entspricht, so z. B. die Blätter von *Sp. sorbifolia* und *Sorbus aucuparia* äufserst ähnlich sind. Von der Voraussetzung ausgehend, die Bildung von salicyliger Säure deute auf einen ursprünglichen Gehalt der Pflanze an Salicin (1), wie die der Blausäure auf einen Gehalt der Pflanze an Amygdalin (2), und an die chemischen Analogieen zwischen Salicin und Amygdalin erinnernd, entwickelt er nun die Ansicht, Salicin und Amygdalin verhalten sich ähnlich wirkend in Beziehung auf die Form der sie enthaltenden Pflanzen, so dafs die verschiedenen Spiräen mit Rücksicht auf den Gehalt an diesen ähnlichen Substanzen als isomorphe bezeichnet werden könnten.

Nähere Bestandtheile des Thierkörpers. Albuminartige Substanzen überhaupt.

Panum (3) fand für die eiweifsartige Substanz, welche aus dem mit dem 6- bis 8fachen Vol. Wasser verdünnten Blutserum bei Neutralisation desselben mit Essigsäure gefällt wird und als Blutcaseïn bezeichnet wurde, folgende Eigenschaften. Frisch gefällt löst sie sich, auch nach möglichstem Befreien von der Säure, in kaltem und in heifsem Wasser, aber nach längerem Verweilen an der Luft und Austrocknen nicht mehr. Sie löst sich in Essigsäure, und bei Zusatz vieler neutraler Salze (Chlorammonium, Chlorcalcium, essigs. Natron, phosphors. Natron, schwefels. Natron, schwefels. Magnesia) zu dieser Lösung wird eine eiweifsartige Substanz gefällt. Panum fand, dafs alle eiweifsartigen Substanzen diese Eigenschaft theilen, dafs ihre Lösungen in Essigsäure durch neutrale Salze gefällt werden. Umgekehrt wird eine mit Chlornatrium oder einem andern neutralen Salz ver-

(1) Der bestimmte Nachweis des Salicins in der Spiraea ulmaria gelang Wicke nicht. L. A. Buchner's Untersuchungen über den Gehalt dieser Pflanze an Salicin gehören dem folgenden Jahresbericht an. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 574 und diesen Jahresber. S. 662. — (3) Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXV, 274; J. pr. Chem. LIX, 55; Pharm. Centr. 1853, 257; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 237; J. pharm. [3] XXIII, 238.

Albuminartige Substanzen überhaupt.

setzte Lösung von Albumin aus Eiweifs oder Serum durch Phosphorsäure, Essigsäure und andere organische Säuren gefällt (1), und es scheint hiermit die namentlich von Lieberkühn beobachtete Thatsache im Zusammenhang zu stehen, dafs verdünntes Eiweifs oder Blutserum auf Zusatz einer bestimmten Menge gewisser Säuren, die das Albumin für sich nicht fällen, schon in der Kälte zu einer farblosen Gallerte gesteht, die in der Wärme sich verflüssigt und beim Erkalten sich wieder bildet. Panum beobachtete noch, dafs die Temperatur bei diesen Fällungen von wesentlichem Einflufs ist; eine mit so wenig Chlornatrium versetzte Lösung einer eiweifsartigen Substanz in Essigsäure, dafs durch diesen Zusatz noch nicht sofort in der Kälte eine Fällung eintritt, wird z. B. beim Erwärmen gefällt, so dafs also Temperaturerhöhung die Menge des zugesetzten Salzes hinsichtlich der Bildung eines Niederschlags gewissermafsen ersetzen kann. — Die unter diesen Umständen gefällten Substanzen sind im Allgemeinen in kaltem Wasser löslich, und zwar um so leichter, bei einer je niedrigeren Temperatur sie gefällt wurden (die so entstehenden Lösungen werden durch Erhitzen nicht coagulirt, durch Ferrocyankalium werden sie gefällt); sie lösen sich, wenn sie nicht durch längeres Verweilen an der Luft oder Austrocknen verändert sind, in Essigsäure und Phosphorsäure, unter gewissen Umständen selbst in Weingeist. Panum bezeichnet die aus Albumin auf diese Art mit abgeänderten Eigenschaften erhaltene Substanz als *Acidalbumin*.

Albumin. Casein.

Harting (2) bestreitet die Bildung von künstlichem Zellgewebe aus Albumin, welche von Melsens (3) behauptet worden war; er fand die nach Melsens' Verfahren dargestellte Substanz nach Structur und nach chemischen Eigenschaften vom wahren Zellgewebe verschieden.

(1) Vgl. Melsens im Jahresber. f. 1851, 577. — (2) Aus Nederl. Lanc. Sept. 1851 in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXV, 148. — (3) Jahresber. f. 1851, 578.

Albumin. Caseïn.

Lieberkühn (1) hat Untersuchungen über Albumin und Caseïn angestellt. — Eiweifslösung giebt mit concentrirter Kalilauge ohne Anwendung von Wärme eine gallertartige, elastische Substanz, die um so consistenter wird, je concentrirter man die Eiweifslösung anwendete; aus dieser Verbindung von Albumin und Kali läfst sich, wenn auch nicht ohne Vermeidung von Verlust, das überschüssige freie Kali durch kaltes Wasser ausziehen. Die zurückbleibende Substanz löst sich in kochendem Wasser und Weingeist leicht zu neutralen Flüssigkeiten; aus der weingeistigen Lösung wird sie durch Aether gefällt; nach dem Trocknen an der Luft ist sie in Wasser und Weingeist unlöslich. Die Zusammensetzung der bei 130° getrockneten Verbindung entsprach der Formel KO, $C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$, und die der durch Essigsäure oder Phosphorsäure aus der weingeistigen Lösung des Kalialbuminats gefällten (im Ueberschufs der Säure löslichen), bei 130° getrockneten Substanz der Formel $C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$ (Phosphor war in der von phosphors. Kalk freien, mit Essigsäure gefällten Substanz nicht nachzuweisen). Die durch das Kalialbuminat mit schwefels. Kupferoxyd und schwefels. Zinkoxyd erzeugten Niederschläge sind in Wasser und Weingeist unlöslich und ergaben, bei 130° getrocknet, die Zusammensetzung RO, $C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$; die mit salpeters. Silberoxyd und (in weingeistiger Lösung) mit Chlorbaryum erhaltenen Niederschläge ergaben eben so getrocknet die Zusammensetzung RO, $C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$ + HO, $C_{72}H_{56}N_9SO_{22}$. — Das Verhalten der Verbindung von Albumin und Kali gegen Reagentien und Lösungsmittel ist dasselbe, wie das des löslichen Caseïns; ein sich jener Verbindung gleich verhaltendes Caseïn-Alkali läfst sich durch Fällen einer weingeistigen Lösung, die aus ganz frischer Milch gewonnen wurde, mittelst Aether und Trocknen des Niederschlags an der Luft erhalten. Dasselbe gilt auch vom Natronalbu-

(1) Pogg. Ann. LXXXVI, 117. 298; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 352; Pharm. Centr. 1852, 554; J. pharm. [3] XXIII, 398.

minat des Blutes und dem Globulinnatron der Krystalllinsen. Albumin. Casein.
Wie das Kalialbuminat beim Abdampfen bei 100° fortwährend zu unlöslichen Häuten von coagulirtem Albumin und zu Kali zerfällt und der Rückstand fast unlöslich wird, zerfällt auch die entsprechende Verbindung aus ganz frischer Milch unter denselben Umständen zu unlöslichen Häuten von coagulirtem Caseïn und zu Alkali, und wenn nicht ein besonderes Lösungsmittel im Rückstand vorhanden ist, löst sich nur eine Spur desselben in siedendem Wasser auf. Nicht mehr ganz frische, wenn auch noch neutral reagirende Milch hinterläfst bei dem Abdampfen einen schwach sauren, anscheinend etwas mehr löslichen Rückstand, welcher in weingeistiger oder wässeriger Lösung die Reactionen zeigt, die gewöhnlich für das lösliche Caseïn angegeben werden. Dasselbe gilt von einer Substanz, die man aus dem Kalialbuminat erhält, wenn man eine Lösung desselben mit etwas Milchsäure oder Phosphorsäure versetzt, so dafs der sich bildende Niederschlag wieder verschwindet, nun eindampft und den schwach sauren Rückstand mit kochendem Wasser auszieht. Solches lösliches Caseïn ist nach Lieberkühn ein Zersetzungsproduct und im Organismus niemals in dieser Form enthalten. In der Milch ist nach ihm kein Albumin oder eine demselben analoge Form von freiem, durch Erwärmen gerinnendem Caseïn nachweisbar; die von Scherer (1) bemerkte coagulirbare Substanz, die sich dem Albumin gleich verhalten soll, erhält man nicht nur, wenn frische Milch mit viel Milchsäure oder Essigsäure versetzt und das Filtrat erhitzt wird, sondern auch aus dem ebenso dargestellten Filtrate der gekochten Milch; die gekochte und eingedampfte Milch liefert ebenso, wie die frische bei 40° eingedampfte, bei der Extraction mit kaltem Wasser eine durch Kochen coagulirende Flüssigkeit; das nach Quevenne (durch Filtriren der Milch durch sehr dichtes Papier) dargestellte neutrale, beim Erhitzen gerin-

(1) Ann. Ch. Pharm. XL, 28.

Albumin. Caseïn.

nende Serum ist nicht unbedingt als freies Albumin enthaltend zu betrachten, denn ganz frische Milch, nach dem Eindampfen bei 100° mit wenig kaltem Wasser extrahirt, liefert gleichfalls eine neutrale coagulirbare Flüssigkeit, und auch das Kalialbuminat gerinnt beim Kochen der zuvor mit Chlorcalcium oder Chlorbaryum versetzten wässerigen Lösung, so dafs also die Gerinnbarkeit einer neutralen Flüssigkeit über die Gegenwart von uncoagulirtem Albumin Nichts lehren kann. Bei dem Behandeln nach Wurtz's Methode (1) liefert die Milch nicht einmal Spuren von löslichem Albumin. Die in der frischen Milch vorkommende stickstoffhaltige Substanz zeigt folgende Formen: die dem Kalialbuminat entsprechende, eine beim Erhitzen gerinnende, eine durch Filtration vom Serum trennbare; bei den bisherigen Untersuchungen seien meist diese drei Formen zugleich in Angriff genommen worden. Lieberkühn läfst es unentschieden, ob Albumin und Caseïn identisch sind, bis genauere Bestimmungen des Schwefelgehalts des letzteren in seinen verschiedenen Formen vorliegen und der bei der Fällung durch die Magenschleimhaut vorgehende Procefs aufgeklärt ist; beide Substanzen enthalten keinen Phosphor.

Fibrin.

Mittheilungen über Fibrin im Allgemeinen und seine Gerinnung im Besonderen hat Panum (2) gemacht.

Brendecke (3) hat die flüchtigen Producte untersucht, welche sich bei der Fäulnifs des Fibrins und des Caseïns bei Abschlufs der Luft bilden. — 2 Unzen fettfreies, aus Ochsenblut dargestelltes Fibrin wurden mit 2 Drachmen zweifach-kohlens. Ammoniak gemischt und mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt, durch welchen 4 Wochen hindurch während des Tages Kohlensäure unter Erwärmung auf 37 bis 44° geleitet wurde; während der Nacht wurde der den Brei enthaltende Kolben verschlossen. Das durchgeleitete Gas roch bald käseartig,

(1) Ann. ch. phys. [3] XII, 217; Berzelius' Jahresber. XXV, 874. — (2) Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVI, 153. — (3) Arch. Pharm. [2] LXX, 26. Vgl. Bopp's Versuche im Jahresber. f. 1849, 499 ff.

namentlich nach Buttersäure; auch enthielt es eine Zeitlang Schwefelwasserstoff. Die gefaulte Masse gab an Aether fast Nichts ab; sie enthielt an Ammoniak gebunden Essigsäure, Buttersäure und Valeriansäure. Bei einem Versuch, wo ähnliche Mengen Fibrin, zweifach-kohlens. Ammoniak und Wasser in einem nicht ganz luftdicht schliefsenden Gefäfs 4 Wochen lang bei 37° digerirt wurden, bildeten sich dieselben Säuren, die Valeriansäure aber reichlicher; bei der Fäulnifs bei gewöhnlicher Temperatur bildeten sich viel Essigsäure und Buttersäure, aber nur wenig Valeriansäure. — Als 6 Unzen Fibrin mit 3 Unzen Kreide und Wasser zu dünnem Brei angerührt mehrere Monate lang bei 37° digerirt wurden, bildeten sich darin Essigsäure, Buttersäure, Valeriansäure und Caprinsäure. Fibrin.

Caseïn gab unter gleichen Umständen dieselben Resultate.

F. Hoppe (1) hat einige Versuche mit Chondrin angestellt. Zur Darstellung desselben empfiehlt er, die chondrinhaltigen Knorpel durch halbstündiges Kochen mit Wasser und nachheriges mechanisches Ablösen vom Perichondrium zu trennen, die in dünne Stücke zertheilten reinen Knorpel mehrere Stunden in kaltem Wasser zu maceriren und dann mit hinlänglich viel Wasser in einem Papin'schen Topf etwa eine Stunde lang unter 2 bis 3 Atmosphären Druck zu kochen, die auf 100° erkaltete Flüssigkeit auf mehrere Filter vertheilt zu filtriren, das bei 100° zur Trockne verdampfte Filtrat wiederholt mit kaltem Wasser auszuziehen und mit wenig Alkohol auszukochen, und das rückständige Chondrin bei 120° zu trocknen. In solchem Chondrin waren noch etwa 6,3 pC. Asche enthalten; in solchem, welches gleich nach dem Filtriren der heifsen Lösung mit Essigsäure gefällt und damit digerirt, nachher aber wie oben angegeben behandelt wurde, nur 0,7 pC. Asche. — Chondrin.

(1) J. pr. Chem. LVI, 129; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVI, 3; J. pharm. [3] XXII, 232.

Chondrin. Beim Behandeln von getrocknetem Chondrin mit kaltem Wasser geht ein Körper in Lösung, welcher die Reactionen des Chondrins zeigt, aber beim Erkalten einer heifsen concentrirten Lösung keine Gallerte giebt; bei längerem Kochen einer Lösung von Chondrin geht dasselbe in diese Modification über, bei allzulange fortgesetztem scheiden sich unlösliche Flocken aus. Bei der Fällung des Chondrins durch Essigsäure geht diese nach Hoppe keine Verbindung mit dem Chondrin ein; Chondrin ist in essigsäurehaltiger Flüssigkeit weniger aufquellbar, als in reinem Wasser. Milchsäure verhält sich wie Essigsäure. Durch die Einwirkung von Schwefelsäure scheine sich Leucin zu bilden, beim Kochen mit Aetzkali Glycocoll, beim Zusammenschmelzen mit Kali kein Tyrosin, wenig Leucin, viel Oxalsäure und eine andere nicht bestimmte organische Säure.

Leucin. Nach Zollikofer (1) giebt das elastische Gewebe des Thierkörpers bei Einwirkung verdünnter Schwefelsäure als einziges krystallinisches Zersetzungsproduct *Leucin*, und eignet es sich vorzugsweise zur Darstellung des letzteren. Nackenband vom Ochsen wird durch Auskochen mit essigsäurehaltigem Wasser und nachheriges mechanisches Bearbeiten vom Bindegewebe, durch Aether (wenn nöthig) von Fett befreit, mit verdünnter Schwefelsäure (8 Th. Hydrat auf 12 Th. Wasser) 48 bis 50 Stunden lang unter zeitweiser Ersetzung des verdampfenden Wassers gekocht, die entstandene Lösung mit etwas überschüssiger dünner Kalkmilch versetzt, und einige Stunden lang gekocht, das Filtrat mit Schwefelsäure genau neutralisirt und eingedampft, die von noch ausgeschiedenem schwefels. Kalk getrennte Flüssigkeit im Wasserbade zu dünner Syrupconsistenz eingedampft, wo sich dann namentlich beim Erkalten unreines Leucin abscheidet, welches man durch Umkrystallisiren aus heifsem Weingeist reinigt. Die Identität des so erhaltenen Leucins

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 162; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVI, 5; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 116; J. pharm. [3] XXII, 234.

wurde durch die Elementaranalyse constatirt; es sublimirte, ohne vorher zu schmelzen, bei 212°, bei wenig höherer Temperatur bräunte es sich; 1 Th. löste sich in etwa 27 Th. kalten Wassers, in 1040 Th. kalten 96 procentigen, in 800 Th. heifsen 98 procentigen Weingeists. Seine Lösung wurde durch kein Metallsalz, auch nicht durch salpeters. Quecksilberoxydul (wie nach Braconnot angegeben wird) gefällt. Leucin.

Leyer und Köller (1) erhielten durch 4tägiges Kochen von 1 Pfund Gänsefedern (2) mit 4 Schwefelsäure, die mit 12 Wasser verdünnt worden waren, unter zeitweiser Ersetzung des verdampfenden Wassers, nachheriges Versetzen der entstandenen dunkelbraunen Lösung mit überschüssiger verdünnter Kalkmilch, Kochen (es entwickelte sich viel Ammoniak, auch ein eigenthümlicher, an ein s. g. zusammengesetztes Ammoniak erinnernder Geruch) und Filtriren, Neutralisiren des Filtrats mit Schwefelsäure und Fällen der vom schwefels. Kalk getrennten Flüssigkeit mit essigs. Bleioxyd, Kochen der Flüssigkeit mit dem Bleiniederschlag, Ausfällen des Bleis aus dem Filtrat durch Schwefelwasserstoff und Concentriren der vom Schwefelblei getrennten Flüssigkeit nach längerem Stehen derselben Krystalle von *Tyrosin*, die durch Umkrystallisiren aus Wasser rein erhalten wurden; aus der Mutterlauge von dem Tyrosin fällte starker Weingeist die darin enthaltenen unorganischen Salze, und aus der davon getrennten Flüssigkeit wurde *Leucin* erhalten. Die Identität des Tyrosins und des Leucins wurde durch die Elementaranalyse erwiesen. — Dieselben beiden Zersetzungsproducte wurden auch bei Behandlung von Igelstacheln, Menschenhaaren und Flügel- Tyrosin.

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 258; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 332; J. pr. Chem. LVIII, 273; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 417. — (2) Leyer und Köller theilen noch mit, dafs Federfahnen mit Wasser in Glasröhren eingeschmolzen sich bei mehrständigem Erhitzen auf 200° vollständig lösten; die gelbliche Flüssigkeit roch nach verbrannten Federn und setzte einen flockigen Niederschlag ab.

Tyrosin. deckeln von Maikäfern mit verdünnter Schwefelsäure erhalten, ebenso auch aus Globulin und Hämatin aus Ochsenblut. Zur Darstellung des Tyrosins aus Globulin kochten Leyer und Köller 40 Stunden lang 1 Pfund des letzteren mit 4 Schwefelsäure und 12 Wasser, erhitzten die mit Kalkmilch etwas übersättigte Lösung, versetzten die Flüssigkeit mit Schwefelsäuse, so dafs sie noch etwas alkalisch reagirte, und dampften das Filtrat dann ein, wo viel Tyrosin auskrystallisirte und aus der Mutterlauge Leucin nach dem oben angegebenen Verfahren erhalten werden konnte.

Piria (1) empfiehlt zur Darstellung des Tyrosins aus Horn, zu einer in einem bleiernen Kessel bis nahe zum Sieden erhitzten Mischung von 1300 Grm. käuflicher Schwefelsäure und 3 Liter Wasser portionenweise 500 Grm. Hornspähne zuzusetzen, 48 Stunden lang kochen zu lassen, die mit vielem Wasser verdünnte Flüssigkeit mit Kalkhydrat zu neutralisiren, das Filtrat 1 bis 2 Stunden lang (Behufs der Zersetzung der schwefelhaltigen Substanz und der Entfärbung) mit etwas Kalkmilch sieden zu lassen, abermals zu filtriren und durch die bei einer ihrem Siedepunkt nahen Temperatur abdampfende Flüssigkeit einen anhaltenden schwachen Strom von Kohlensäure zu leiten, und nach der Ausfällung des Kalks (es ist gut, wiederholt zu filtriren, und in das Filtrat wieder Kohlensäure einzuleiten) aus der auf $2^1/_2$ bis 3 Liter eingedampften Flüssigkeit das Tyrosin auskrystallisiren zu lassen. Aus der abgedampften Mutterlauge krystallisirt ein Gemenge von Leucin mit etwas Tyrosin. — Geringe Mengen Tyrosin lassen sich daran erkennen, dafs man sie auf einem Uhrglas mit 1 bis 2 Tropfen Schwefelsäure benetzt und zugedeckt eine halbe Stunde lang stehen läfst, dann mit Wasser verdünnt, mit etwas kohlens. Kalk in der Hitze sättigt, und filtrirt; das Filtrat giebt wegen seines Gehalts an Tyrosinschwefelsäure mit einigen Tropfen einer Eisenchloridlösung, die

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 251; Pharm. Centr. 1852, 910.

keine freie Säure enthält, sogleich eine sehr reiche violette Färbung.

A. Müller (1) hat Versuche über das Verhalten des Harnstoffs im galvanischen Strome angestellt. In reiner wässeriger Lösung wird der Harnstoff hierbei nur sehr langsam zersetzt; am positiven Pol bilde sich Salpetersäure, am negativen wahrscheinlich Methylamin; am letzteren entwickelte sich 4mal so viel Gas (87,5 Wasserstoff auf 12,5 Stickstoff haltend) als am ersteren (Sauerstoff mit wenig Kohlensäure). Harnstoff.

M. Schultze (2) hat den grünen Farbstoff einiger Polypen, Turbellarien und Infusorien besprochen, welchen er als mit Chlorophyll identisch betrachtet. Chlorophyll-artiger Farbstoff in niederen Thieren.

Péligot (3) hat im Verfolg seiner physiologisch-chemischen Forschungen über die Seidenwürmer (4) die unorganischen Substanzen untersucht, die bei der Entwickelung dieser Thiere in Betracht kommen. Bei einem Versuche, Seidenraupen aufzuziehen, verfütterte er 1052,5 Grm. Maulbeerbaumblätter, entsprechend 265 Grm. trockener Substanz, mit 30,7 Grm. Asche; bei Beendigung des Versuchs waren vorhanden 136 Grm. (trocken) Blätterrückstände mit 15,7 Grm. Asche, 98 Grm. Entleerungen der Würmer mit 13,5 Grm. Asche, 143,62 Grm. Würmer (entsprechend 20,6 Grm. trockener Substanz) mit 1,9 Grm. Asche. Die Zusammensetzung der Asche ergab sich: Thierchemie. Ernährung.

	Blätter u. Rückstände	Entleerungen	Würmer
Kieselerde	17,6	20,0	8,9
Kohlensäure	18,6	18,0	10,5
Phosphorsäure	10,3	7,6	29,0
Schwefelsäure	1,6	Spur	1,9
Chlor	0,8	1,2	1,1
Eisenoxyd	0,6	0,7	Spur
Kalk	26,2	29,5	8,8
Magnesia	5,8	6,0	9,3
Kali	18,5	17,0	36,0
	100,0	100,0	100,0

(1) J. pr. Chem. LVII, 443. — (2) Compt. rend. XXXIV, 683. — (3) Compt. rend. XXXIV, 278; J. pr. Chem. LV, 441. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1851, 582.

Ernährung. Die jungen Blätter des Maulbeerbaums lassen (getrocknet) 12,5, die ganz entwickelten 10,8 pC. kohlefreier Asche. Der Aschengehalt in den Entleerungen der Würmer (13,2 bis 15,1 pC. der trockenen Substanz und selbst noch mehr) ist um so gröſser, um je älter diese letzteren sind. Die Asche der Larven, nach der Häutung oder dem Fasten derselben, beträgt 9 bis 11 pC. der trockenen Substanz, um so weniger, je mehr sich die Würmer ihrer Reife genähert haben. Die Würmer, welche zu spinnen angefangen haben, hinterlassen nur 4 pC. Asche, die reich an phosphors. Magnesia ist, aber weniger Kali enthält, als die Asche der noch nicht reifen Würmer. Die getrockneten Puppen hinterlassen 7 bis 8 pC. Asche; die Schmetterlinge, welche bei dem Verlassen der Cocons salzhaltige Flüssigkeiten entleeren, enthalten weniger, die männlichen 3,3, die weiblichen 4,3 pC. Asche. Die getrocknete Seide giebt nur 1,2 pC. Asche. Die Eier der Seidenwürmer geben 35,6 pC. getrocknete Substanz, und diese giebt 3,6 pC. Asche (die letztere enthält 53,8 pC. Phosphorsäure, 29,5 Kali, 10,3 Magnesia, 6,4 Kalk.) — Péligot ist der Ansicht, daſs die Blätter des Maulbeerbaums wegen des ungemein groſsen Gehalts an Phosphorsäure und Kali von den Seidenwürmern als einzige Nahrung gewählt werden.

Blut. Lecanu (1) hat Untersuchungen über das Blut veröffentlicht; wir theilen hier seine hauptsächlichsten Schluſsfolgerungen mit. Aus der Vene unmittelbar in bei 12° gesättigter Lösung von schwefels. Natron aufgefangenes Blut läſst beim Filtriren die Blutkörperchen unverändert zurück, und das Filtrat wird nach dem Verdünnen mit dem 7- bis 8fachen Volum Wasser bald zu einer zitternden Gallerte, welche auf einem Leinwandfilter albuminhaltige Flüssigkeit abgiebt und bei dem Auspressen Fibrin hinterläſst; die

(1) Nouvelles études chimiques sur le sang, Paris 1852; J. pharm. [3] XXII, 244. 337; im Ausz. Compt. rend. XXXV, 11; J. pr. Chem. LVII, 355; Pharm. Centr. 1852, 708. Bericht von Thénard Compt. rend. XXXV, 207; Instit. 1852, 253.

mit jener Lösung ausgewaschenen Blutkörperchen geben kein Fibrin, und das Fibrin des von selbst coagulirten oder geschlagenen Blutes, die Entzündungshaut und Aehnliches rühren also ausschliefslich von dem flüssigen Theile des Bluts her. Die Blutkörperchen können mit Lösung von schwefels. Natron so ausgewaschen werden, dafs die ablaufende Flüssigkeit nichts Organisches mehr enthält; wenn dann reines Wasser einwirkt, werden die Blutkörperchen zerstört und ihr Inhalt entleert. Sie enthalten Extractivstoffe, Fette, Salze und Albumin, die von denen des Serums nicht verschieden sind; Globulin, eine eigenthümliche eiweifsartige Substanz, die sich weder im Serum noch im Eiweifs findet und sich dadurch auszeichnet, dafs sie in siedendem 20grädigem Weingeist löslich ist und mit kaltem Wasser eine Lösung bildet, die durch basisch-essigs. Bleioxyd nicht getrübt wird; eine von dem Fibrin verschiedene fibrinartige Substanz, welche perlmutterartig aussehende Bläschen bildet, der Einwirkung caustischer Alkalien deutlich widersteht und wahrscheinlich die Hülle der Blutkörperchen bildet; Hämatosin, einen eisenhaltigen Farbstoff, welcher im reinen Zustand in 45grädigem Weingeist und selbst in Aether löslich ist und etwa 2 pC. der trockenen Blutkörperchen ausmacht; und Wasser, welches letztere etwa $^1/_3$ des Gewichts der Blutkörperchen aus Ochsenblut beträgt. Blut.

Nach Moleschott (1) gehört Caseïn, in geringer Menge, zu den regelmäfsigen Bestandtheilen des Bluts von Säugethieren (2). Ueber die caseïnartige Substanz im Blut vgl. auch S. 690.

Hétet (3) meint, alkalische Schwefelcyansalze seien in dem Blut, welche in den Lungen unter scharlachrother Färbung Sauerstoff aufnehmen und ihn in den Capillargefäfsen wieder abgeben.

(1) Archiv f. physiol. Heilkunde, XI. Jahrgang, 105; J. pr. Chem. LV, 237; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXIV, 7. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 562. 566. — (3) Compt. rend. XXXIV, 410; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 288.

Blut. Nach Burin du Buisson (1) enthält das Blut auch im normalen Zustand Mangan, aber Blei und Kupfer (2) fand er nicht darin; im Mittel haben ihm ergeben 1000 Th. Blut :

	Blutkörperchen;	darin Eisenoxyd	Manganoxyd
beim Mann im Normalzustand	128,200	1,220	0,060
„ „ bei Plethora	143,500	1,360	0,071
„ Weib bei Chlorose	63,980	0,500	0,025

Clément (3) fand in dem Venenblut eines Pferdes *A* vor, *B* nach dem Durchschneiden der pneumogastrischen Nerven :

	A	*B*
Wasser	803,4	795,0
Fixe Bestandtheile des Serums . .	53,7	87,3
Fibrin	3,4	3,7
Blutkörperchen	139,5	114,0
	1000,0	1000,0

Nach Funke (4) kann man aus Blut eine krystallisirte organische Verbindung, welche einen eiweifsartigen Stoff einschliefse, erhalten, wenn man das Blut, zur Zerstörung der Blutkörperchen (deren Inhalt die krystallisirbare Substanz liefere) mit etwas Wasser versetzt, unter dem Mikroscop auf einer Glasplatte mit einem Deckblättchen bedeckt langsam verdunsten läfst; er erhielt solche Krystalle aus dem Blut verschiedener Thiere wie auch des Menschen. Solche Krystallbildung in Blut beobachtete auch Kunde (5). Lehmann (6) erhielt die fraglichen Krystalle gröfser, indem er mit Wasser und Aether gemischtes Blut in einen Cylinder brachte, der am einen Ende mit Schweinsblase, am

(1) Sur l'existence du manganèse dans le sang humain etc., Lyon 1852. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 875; f. 1849, 530. — (3) Compt. rend. XXXIV, 977; Instit. 1852, 206; Arch. ph. nat. XX, 246; vgl. Jahresber. f. 1850, 566. — (4) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, neue Folge, II, 199. 288; Schmidt's Jahrb. d. ges. Medicin, LXXIV, 273; LXXV, 273; J. pr. Chem. LVI, 193. 384. — (5) Henle u. Pfeufer's Zeitschrift, n. F., II, 271. — (6) Berichte der Gesellsch. d. Wissensch. zu Leipzig f. 1852, I, 23; J. pr. Chem. LVI, 65; im Ausz. Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Medicin, LXXV, 274; Pharm. Centr. 1852, 409; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 244.

anderen mit einem Caoutchoucblättchen verschlossen war, durch letzteres wässerigen Weingeist zutreten liefs, bis das Blut sich zu trüben anfing, und dann bei 15 bis 20° Wasser durch die Blase, Weingeist durch das Caoutchouc abdunsten liefs, wo sich schöne Krystalle (bei Meerschweinchenblut bis zu $^3/_4$ Linien Durchmesser) bildeten, die sich auch durch Lösen in Wasser von 40 bis 50° und Filtriren der Lösung bei dieser Temperatur, doch schwierig, umkrystallisiren liefsen. Die Krystalle verwittern schnell an der Luft, ihre Lösung gerinnt bei 62 bis 69°, nicht durch Essigsäure, wohl aber durch Weingeist, Mineralsäuren und alle andern Reagentien, welche s. g. Proteïnsubstanzen sonst präcipitiren; Lehmann betrachtet sie als aus eiweifsartigem Stoff und Mineralsubstanz bestehend, der Verbindung von Chlornatrium und Traubenzucker analog. Blut.

J. Hauff und R. Walther (1) haben unter Schlofsberger's Leitung vergleichende Untersuchungen über den Wassergehalt (durch Trocknen bei 120°) und Fettgehalt (durch Ausziehen der getrockneten Substanz mit Aether) des Gehirns angestellt. Von ihren zahlreichen Versuchen geben wir, wo mehrere Bestimmungen mit derselben Substanz angestellt wurden, nur die Mittelzahlen. (J., W., T. bedeuten das Alter der Thiere in Jahren, Wochen, Tagen; die Zahlen bedeuten Procente des frischen Gehirns.) Gehirn.

Erwachsene Thiere	Wasser		Fett		Junge Thiere	Wasser		Fett	
	Subst. medull.	Subst. cort.	Subst. medull.	Subst. cort.		Subst. medull.	Subst. cort.	Subst. medull.	Subst. cort.
Katze (1 J.)	67,1	82,7	20,9	6,1	Katze ($\frac{1}{2}$ J.)	71,9	81,0	17,3	6,8
Rind (2 J.)	69,3	81,0	18,6	6,7	Kalb (3 W.)	74,7	85,9	14,7	4,7
Hund (3 J.)	67,0	81,7	18,9	6,7	Kalb (14 T.)	76,3	84,2	14,6	5,5
Schaaf (3 J.)	69,1	82,9	18,1	6,4					
1) Kaninchen (1 J.)	66,2	80,0	20,4	7,1					
2) Kaninchen (1 J.)	67,3	80,5	19,8	7,0					

In einzelnen Gehirntheilen :

	Katze	Kalb	Hund	Kaninchen	
	Medulla oblong.	Corpus striat.	Nerv. olfact.	Med. oblong.	Nerv. olfact.
Wasser	72,1	81,3	80,1	71,1	79,2
Fett	16,2	8,0	10,3	18,2	5,9

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 42; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 120; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVIII, 8; J. pharm. [3] XXIII, 466.

Gehirn.

In zwei menschlichen Gehirnen von Erwachsenen :

	Corp. calloe.		Subst. cort.		Thalam. opt.		Corp. striat.		Arbor vitae		Pons varoli		Med. oblong.	
	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)	1)	2)
Wasser	70,4	70,2	86,0	84,9	77,8	77,3	80,1	—	80,9	79,9	74,5	71,0	69,4	71,9
Fett	15,6	14,6	4,9	4,8	10,3	10,3	8,2	—	6,3	6,0	12,7	14,4	14,0	15,

Sie schliefsen, dafs die weifse Substanz um 10 bis 14 pC. ärmer an Wasser, und um ebensoviel reicher an Fett ist, als die graue; dafs das menschliche Gehirn im Wassergehalte viele Analogie mit dem Gehirne von jungen Thieren zeigt.

Hinsichtlich des Wasser- und Fettgehaltes des Gehirns von Thieren verschiedener Klassen und Ordnungen fand sich keine erhebliche Differenz bei gleichen Substanzen und gleichen Gehirntheilen. Aufser den oben genannten Thieren wurde noch das Gehirn der folgenden untersucht, aber die graue und die weifse Substanz nicht getrennt :

Erwachsene Thiere	Wasser	Fett	Junge Thiere	Wasser	Fett
Maus	78,8	8,1	Fringilla coelebs (12 T.)	82,3	6,2
Rabe (½ J.)	80,2	5,7	Fringilla chloris (5 T.)	86,1	4,5
Taube (2 J.)	80,6	5,7	Fringilla chloris (6 T.)	86,3	4,8
Taube (1 J.)	82,0	5,1	Lanius colluris	81,2	5,8
Rana temp.	80,0 bis 86,4	7,3 bis 5,1	Taube (14 T.)	82,8	5,5

Schweifs.

E. Schottin (1) hat die chemischen Bestandtheile des Schweifses untersucht. Er fand den Schweifs bei normalem Organismus stets sauer reagirend. 100 Theile am Arm (durch Ueberziehen desselben mit einem Schlauch von Gutta-Percha) gesammelter Schweifs enthielten 0,42 pC. Epithelien, 1,13 pC. gelöste, bei 100° nicht flüchtige Substanzen, 0,70 pC. Asche. In dem Schweifs fand Schottin einen eigenthümlichen, von dem des Urins und der Galle verschiedenen Farbstoff; unter den Fetten des Schweifses auch Cholesterin; von flüchtigen Säuren giebt er Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure an; Milchsäure fand er im normalen Schweifse nicht; dafs Ammoniak im frischen Schweifse enthalten sei, fand er nicht bestätigt; Harnstoff suchte er

(1) Archiv f. physiol. Heilkunde, XI. Jahrgang, 78; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 54; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXIV, 8.

im normalen Schweifs vergebens, fand ihn aber darin bei gestörter Urinsecretion (1). Nach längerem Einnehmen von Jodkalium wurde der Schweifs jodhaltig; ein Uebergang von Zucker, Milchsäure, Salicin oder Chinin in den Schweifs liefs sich nicht nachweisen, hingegen betrachtet Schottin den Uebergang von Weinsäure, Bernsteinsäure und Benzoësäure in den Schweifs als gewifs, den von Zimmtsäure als wahrscheinlich. Schweifs.

Brendecke (2) fand in dem Fufsschweifs Valeriansäure, und auch Buttersäure und Caprinsäure seien darin enthalten.

Nach P. A. Favre (3) reagirt der beim Schwitzen zuerst ausbrechende Schweifs stets sauer, der später austretende neutral oder alkalisch, der zuletzt austretende zeige stets alkalische Reaction. Bei dem Abdampfen nehme auch der saure Schweifs alkalische Reaction an. Der in wasserfreiem Alkohol unlösliche Theil des Schweifses (von welcher Flüssigkeit Favre 40 Liter in Untersuchung nahm; wie so grofse Mengen gesammelt wurden, ist nicht angegeben) enthält Fragmente der Epidermis in unerheblicher Menge, Spuren von phosphors. Alkali- und Erdsalzen, viel Chlornatrium, etwas Chlorkalium, sehr wenig schwefels. Alkalien und Albuminate, Spuren von phosphors. Alkalien und Kalksalzen, keine Magnesia, keine Harnsäure, kein Ammoniak. Der in Alkohol lösliche, in Aether unlösliche Theil enthält an Natron und an wenig Kali gebunden Milchsäure (die durch die Analyse des Zinksalzes constatirt wurde) und eine besondere, als *Hidrotinsäure* bezeichnete Säure, die im freien Zustand syrupartig, unkrystallisirbar, in wasserfreiem Alkohol löslich ist, mit fast allen Basen lösliche Salze bildet und deren Silbersalz AgO, $C_{10}H_8NO_{13}$ sich in wasserfreiem Alkohol nur sehr wenig löst. Der in Aether lösliche Theil besteht nur aus Harnstoff und wenig

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 597. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 84. — (3) Compt. rend. XXXV, 721; J. pr. Chem. LVIII, 365.

Schweifs. Fett. Der an verschiedenen Tagen an demselben Individuum ausgeschiedene Schweifs zeigt nach Favre nur geringe Schwankungen in der Zusammensetzung; nach einer Analyse giebt Favre für 10000 Th. Schweifs an : 22,305 Chlornatrium, 2,437 Chlorkalium, 0,115 schwefels. Alkalien, Spuren von phosphors. Alkali- und Erdsalzen, Kalksalzen und Epitheliumtrümmern, 0,050 Verbindungen von Albumin mit Alkalien, 3,171 milchs. Natron und Kali, 15,623 hidrotins. Natron und Kali, 0,428 Harnstoff, 0,136 Fett, 9955,733 Wasser.

Bei der Fortsetzung ihrer Untersuchungen (1) über die in den Hautpusteln der Batrachier enthaltene Flüssigkeit kamen Gratiolet und Cloëz (2) zu der Ansicht, das darin enthaltene Gift sei in Alkohol löslich und basischer Natur.

Knochen; Zähne; Schneckenschalen. Kindler (3) entwickelte die Ansicht, die ungewöhnlich grofsen Dimensionen von Schädeln wie die lange Erhaltung von Knochen überhaupt aus der Römerzeit, welche in der Gegend von Raab in Ungarn ausgegraben wurden, beruhe auf der Ausscheidung von kohlens. Kalk aus dem mit den Knochen in Berührung gekommenen Wasser.

Joy (4) fand *A* in der Rinde, *B* in der inneren Masse eines Stofszahns vom Narwall in Procenten :

	3 CaO, PO_5	CaO, CO_2	2 MgO, PO_5	CaFl	Wasser	Knorpel
A	51,50	5,96	4,60	2,34	11,01	24,59
B	53,32	3,55	3,20	1,74	11,53	26,66.

In dem Gehäus der Gartenschnecke (*Helix pomatia*) fand er 98,5 pC. kohlens. Kalk und 1,5 organische Substanz; Phosphorsäure, Kieselerde, Fluor, Magnesia und Alkalien liefsen sich darin nicht nachweisen.

Linsenkapsel. J. C. Strahl (5) hat Versuche über das chemische

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 598. — (2) Compt. rend. XXXIV, 729; J. pharm. [3] XXII, 37; J. pr. Chem. LVI, 468. — (3) Pogg. Ann. LXXXVII, 611. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 365; Pharm. Centr. 1852, 542. — (5) Archiv f. physiolog. Heilkunde, XI. Jahrg., 332; Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXV, 278.

Verhalten der Linsenkapseln aus Ochsenaugen angestellt, ohne bestimmtere Resultate zu erhalten. Er fand das Material derselben mit dem der mittleren Arterienhaut sich ähnlich verhaltend, aber doch nicht identisch.

Riegel (1) theilt mit, *A* in hellblankem, *B* in braunblankem, *C* in braunem Leberthran vom Kabliau (*Gadus morrhua*), *D* und *E* in Leberthran von Rochen (*Raja clavata* und *Raja batis*) für 1000 gefunden zu haben : Leberthran.

	A	*B*	*C*	*D*	*E*
Schwefel	0,200	0,180	0,160	0,170	0,175
Phosphor	0,205	0,140	0,090	0,184	0,190
Jod	0,327	0,405	0,350	0,386	0,392
Brom	0,045	0,048	0,037	0,039	0,037
Chlor	1,120	1,138	1,020	1,125	1,122
Schwefelsäure	0,640	0,692	0,475	0,618	0,610
Phosphorsäure	0,710	0,753	0,632	0,720	0,733

Winckler (2) hält den Leberthran für ein organisches Ganzes; derselbe zerfalle bei der Verseifung durch Kali zu Oel- und Margarinsäure und Propyloxyd, durch Bleioxyd zu Oel-, Margarin- und Propylsäure, und gebe bei beiden Verseifungsarten kein Glycerin; nur er unter den fetten Oelen könne bei der Destillation mit Kali und Wasser Propylamin geben (vgl. S. 553).

Ueber das Fett verschiedener Thiere vgl. S. 503 ff.

Lassaigne (3) fand die Zusammensetzung des durch künstliche Fisteln *A* aus der Parotis, *B* aus der Submaxillardrüse einer Kuh, *C* aus der Parotis eines Widders, *D* aus der Parotis eines Pferdes entleerten Speichels für 1000 Theile : Speichel.

(1) Arch. Pharm. [2] LXX, 18; J. pharm. [3] XXII, 79. Literarhistorische Notizen über den Leberthran, namentlich den Jodgehalt desselben, theilt Wackenroder (Arch. Pharm. [2] LXX, 23) mit. — (2) N. Repert. Pharm. I, 165; Jahrb. pr. Pharm. XXV, 110; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 431; J. pharm. [3] XXII, 225. — (3) J. chim. méd. [3] VIII, 393.

Speichel.

	A	B	C	D
Spec. Gew.	1,0108	1,0065	1,0102	1,0045
Wasser	990,74	991,14	989,00	992,00
Schleim	0,44	1,73	1,00	2,00
Lösliche thierische Substanz		1,80		
Kohlens. Alkali . .	3,88	0,10	3,00	1,08
Chlor-Alkalimetall . .	2,85	5,02	6,00	4,92
Phosphors. Alkali . .	2,49	0,15	1,00	Spur
Phosphors. Kalk . .	0,10	0,06	Spur	Spur
	1000,00	1000,00	1000,00	1000,00

Speichelsteine. Semmola (1) fand in einem Speichelstein 72,5 pC. phosphors. Kalk und 27,5 pC. thierische Stoffe, Wasser und Spuren von Eisenoxyd. Er ist der Ansicht, in Speichelsteinen von Menschen sei in der Regel phosphors. Kalk, bei denen von Thieren, namentlich von Pferden, kohlens. Kalk vorherrschend.

Milch. E. Filhol und N. Joly (2) analysirten die Milch einer monströsen Kuh (mit der durch J. Geoffroy-Saint-Hilaire als *monstruosité pygomèle* bezeichneten Abnormität), *A* aus den Zitzen rechts, *B* aus den Zitzen links, *C* aus einem zwischen beiden befindliche milchgebenden monströsen Organe; ferner *D* Ziegenmilch :

	A	B	C	D
Butter	6,70	6,80	1,18	3,45
Caseïn	6,12	6,25	4,83	3,89
Milchzucker	3,48	3,48	2,16	4,62
Extractivstoffe und Salze .	3,43	3,48	—	0,76
Wasser	80,27	79,99	91,83	87,28
	100,00	100,00	100,00	100,00.

Ueber das Caseïn der Milch vgl. S. 692 ff.

Excremente. Einige Versuche mit den Excrementen von Fledermäusen hat Lecanu (3) beschrieben.

Harn. W. Marcet (4) hat den menschlichen Harn nach folgendem Verfahren untersucht. Der sauer reagirende

(1) Aus Rendiconto dell' Academia di Napoli VIII, 102 in J. pr. Chem. LV, 507. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 355; J. pharm. [3] XXI, 343; Compt. rend. XXXIV, 640. — (3) J. pharm. [3] XXI, 276; J. pr. Chem. LVI, 249. — (4) Arch. ph. nat. XX, 144; Chem. Gaz. 1852, 345.

Harn wurde im Wasserbad zur Trockne eingedampft und der Rückstand über Schwefelsäure getrocknet, dann durch wiederholtes Behandeln mit kleinen Mengen siedenden Weingeists ausgezogen, bis sich der Weingeist nicht mehr färbte. Die so erhaltene weingeistige Lösung reagirte deutlich sauer; nach vorsichtigem Ueberschichten von Aether krystallisirte aus derselben Harnstoff in so grofser Menge, um es Marcet als bewiesen betrachten zu lassen, dafs der Harnstoff ganz oder gröfstentheils im freien Zustand im Harn enthalten ist. Die von dem ausgeschiedenen Harnstoff getrennte ätherische Flüssigkeit wurde mit Barytwasser neutralisirt (Schwefelsäure war in der Flüssigkeit nicht enthalten), bis zur Verjagung des Alkohols und des Aethers eingedampft, dann der Baryt mittelst Schwefelsäure ausgefällt und nach dem Schütteln mit gewöhnlichem Weingeist filtrirt; das, noch Harnstoff enthaltende, Filtrat wurde mit Wasser und Aether geschüttelt, wo sich eine obere ätherische Schichte bildete, die rosenfarbig war und die Säuren in Lösung enthielt. Diese ätherische Schichte hinterliefs beim Verdunsten eine wässerige Flüssigkeit mit vielen farblosen Krystallen, die sich im Allgemeinen der Hippursäure ähnlich verhielten, aber beim Erhitzen einen von dem dieser Säure verschiedenen Geruch ausstiefsen; mit diesen Krystallen schied sich eine rosenfarbige, harzartige, stark sauer reagirende, in Wasser unlösliche, in Alkohol und Aether in der Hitze lösliche Substanz aus, in welcher sich nach einigen Tagen von den vorhergehenden verschiedene Krystalle bildeten. Harn.

Nach einem ähnlichen Verfahren will G. Harley (1) den Farbstoff des Harns rein darstellen. Bis zur Syrupdicke eingedampfter Harn (während des Eindampfens seien die auskrystallisirenden Salze wiederholt zu entfernen) soll durch wiederholtes Behandeln mit Weingeist ausgezogen, der dunkelrothe Auszug zum Sieden erhitzt und mit Kalk-

(1) Pharm. J. Trans. XII, 243; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 269.

Harn. hydrat bis zur Entfärbung versetzt werden, die durch Filtration getrennte, mit kochendem Aether ausgewaschene Kalkverbindung mit Salzsäure zersetzt und mit Weingeist behandelt werden, die weingeistige Flüssigkeit mit einem gleichen Volum Aether versetzt und die nach einiger Zeit durch Zusatz von Wasser abgeschiedene ätherische Lösung des Farbstoffs zur Trockne verdampft werden. Der zurückbleibende Farbstoff bilde getrocknet eine bräunlich-schwarze glänzende, in Wasser unlösliche, in Weingeist und in Aether lösliche Masse, die beim Verbrennen etwas Eisenoxyd zurücklasse; dieser Farbstoff sei eine abgeänderte Form des Hämatins, und unterscheide sich von diesem nur im Eisengehalt.

Ueber die Normalbestandtheile des Harns überhaupt hat Heller (1) Mittheilungen veröffentlicht. — Scherer (2) fand das Gewicht und die Zusammensetzung des Harns, welchen *A* ein Mädchen von 3½ Jahren und 29 Pfund Gewicht, *B* ein Knabe von 7 Jahren und 40 Pfund, *C* ein Mann von 22 Jahren und 112 Pfund, *D* ein Mann von 38 Jahren und 125 Pfund, *E* ein sich zu Tode hungernder Geisteskranker von 50 Jahren innerhalb 24 Stunden entleerten (die folgenden Zahlen bedeuten Gramme) :

	Harn	Wasser	Unorgan. Salze	Harnstoff	Extractivst. Harnsäure und Schleim
A	755	728,67	10,98	12,98	2,17
B	1077	1044,60	10,23	18,29	3,88
C	2156	2081,43	23,63	27,01	24,34
D	1761	1689,77	20,92	29,82	20,48
E	589	565,31	3,62	7,48	10,59

Ueber den Uebergang verschiedener Stoffe in den Harn. Nach Kletzinsky (3) geht der Riechstoff des Safrans in den Harn über, aber der Farbstoff des Safrans weder in den Harn noch in die Faeces, ebensowenig der Farbstoff

(1) Heller's Archiv f. physiol. u. pathol. Chem. 1852, 10. 87. 121. — (2) Aus den Verhandl. d. phys.-med. Gesellsch. in Würzburg III, 180 in Schmidt's Jahrb. f. d. ges. Med. LXXVII, 284. — (3) Heller's Arch. f. physiol. u. pathol. Chem., 1852, 46. 211.

des Blauholzes. Auch die Farbstoffe des Krapps, Saflor, Blattgrün, Karmin, Farbstoff des Sandelholzes, des Fernambukholzes, der Avignon-Körner, Hämatin gehen nach demselben nicht in den Harn über. — Heller hat angegeben (1), Indigo gehe bei keiner Anwendungsweise in den Harn über. — Nach Ranke (2) geht der Indigo allerdings in den Harn über, und zwar in der Form als Indigweifs, so dafs der Harn hauptsächlich nach längerem Stehen an der Luft blaue Färbung zeige. Hinsichtlich der Veränderung des Salicins beim Uebergang in den Harn bestätigte Ranke im Wesentlichen die von Laveran und Millon (3) angegebenen Resultate. Nach dem Genufs von grofsen Dosen Salicin geht dasselbe theilweise unverändert in den Harn über; als Zersetzungsproducte des Salicins finden sich im Harn Saligenin, Salicylwasserstoff (salicylige Säure) und Salicylsäure; Zucker enthält der Harn nach dem Genusse von Salicin nicht; ob im menschlichen Organismus aus Salicin auch Phenol gebildet werde (4), betrachtet Ranke als zweifelhaft oder wenigstens als unentschieden. Ranke vergleicht die Wirkungen des thierischen Organismus den Wirkungen eines Ferments bei Gegenwart alkalischer Basen. Salicin, mit zweifach-kohlens. Natron versetzt und durch Bierhefe in Gährung gebracht, bilde Saligenin und Salicylwasserstoff; Harnsäure unter denselben Umständen bei 32° Oxalsäure, Harnstoff und kohlens. Ammoniak; Gerbsäure Gallussäure und huminartige Stoffe; Amygdalin Ameisensäure, Ammoniak und einen in Alkohol und in Aether löslichen krystallisirbaren Körper, aber keine Blausäure. Auch in dem von einem Kaninchen nach dem Genufs von 5 Grm. Amygdalin gelassenen Harn sei viel Ameisensäure enthalten gewesen.

Ueber den Uebergang verschiedener Stoffe in den Harn.

(1) Wien. Med. Wochenschr. 34, 1851; Heller's Archiv 1852, 372. — (2) J. pr. Chem. LVI, 1; im Ausz. J. pharm. [3] XXII, 228. — (3) Ann. ch. phys. [3] XII, 145; Berzelius' Jahresber. XXV, 907. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1850, 581.

Harn bei Krankheiten.

In Harn bei *Hydrops anasarca*, von 1,011 spec. Gew. und deutlich saurer Reaction, fand Neubauer (1) 97,350 pC. Wasser; 0,075 phosphors. Kalk, phosphors. Magnesia und schwefels. Salze; 0,750 Albumin; 1,825 Extractivstoff, Ammoniaksalze, Blasenschleim nebst Spuren von Harnsäure und Harnstoff.

In dem Harn der Kröte fand Hautz (2) Harnstoff (etwa 1/2 pC. des frischen Saftes), keine Harnsäure.

Harnsteine u. a. krankhafte Concretionen.

Ueber cystinhaltige Harnsteine und cystinhaltigen Harn von Menschen hat Jul. Müller (3) Mittheilungen gemacht (für den inneren Theil eines solchen Harnsteins giebt er an : 26,25 pC. harns. Ammoniak, 2,50 Harnsäure, 55,55 Cystin, 7,50 phosphors. Magnesia-Ammoniak mit Spuren von phosphors. Kalk, 7,50 Wasser), über Harngries Wittstein (4), über einen Blasenstein von einem Pferde Hübener (5). Landerer (6) beschrieb einen Harnstein, den er als aus Urostearin und Urrhodin, die mit einem Ammoniaksalz verbunden seien, bestehend betrachtet, und machte auch Mittheilungen über einen Gichtknoten. — Nach Goebel d. j. (7) sind die Concretionen, welche Goebel d. ä. (8) als Harnsteine, die aus harniger Säure (Xanthicoxyd) bestehen, betrachtet hatte, Bezoare, und bestehen dieselben wesentlich aus Ellagsäure (Bezoarsäure) (9); die daraus dargestellte Säure ergab bei 200° getrocknet die Zusammensetzung $C_{14}H_2O_7$, HO, bei 120° getrocknet enthielt sie 1 Aeq. Wasser mehr. Das Kalisalz derselben wurde von sehr wechselnder Zusammensetzung erhalten; es wird beim Umkrystallisiren aus Wasser schon durch die Kohlensäure der Luft zersetzt, so daſs sein Kaligehalt stets abnimmt.

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 298; J. pharm. [3] XXII, 78. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 127. — (3) Arch. Pharm. [2] LXIX, 297. 329; Pharm. Centr. 1852, 448; J. pr. Chem. LIX, 188; J. pharm. [3] XXII, 76. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 520. — (5) Arch. Pharm. [2] LXXI, 17. — (6) Daselbst LXX, 151. — (7) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 280. — (8) Jahresber. f. 1851, 604. — (9) Vgl. Wöhler und Merklein in Ann. Ch. Pharm. LV, 129; Berzelius' Jahresber. XXVI, 504.

— Bley (1) fand in einer Concrétion aus dem Schenkelabscesse eines Menschen 10 pC. Eiweiſs mit Chlorcalcium, 5 Cholesterin, 10 weiches Fett mit Gallenfarbstoff, 45 phosphors. Magnesia-Ammoniak, 30 Kieselerde. — Die degenerirten, vergröſserten und steinhart gewordenen lymphatischen Ganglien der Bauchhöhle eines Elephanten fanden E. Filhol und N. Joly (2) zusammengesetzt aus 82,38 pC. organischer Substanz, 15,12 phosphors. Kalk und 2,50 kohlens. Kalk. Harnsteine u. a. krankhafte Concretionen.

Einige Bemerkungen über blauen Eiter hat Braconnot (3) mitgetheilt, eine Analyse einer krebsartigen Geschwulst van den Corput (4). Eiter; Krebs.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXII, 1; Pharm. Centr. 1852, 845. — (2) Compt. rend. XXXV, 293; Pharm. Centr. 1852, 745. — (3) J. chim. méd. [3] VIII, 454. — (4) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 486.



Analytische Chemie.

Anwendung des Salmiaks in der chem. Analyse.

Schon früher (1) hat H. Rose gezeigt, dafs schwefels. Alkalien sich beim Glühen mit Salmiak in Chlormetalle verwandeln. Da diese Umwandlung insbesondere bei Mineralanalysen von Wichtigkeit ist, wo man Kali von Natron mittelst Platinchlorid zu trennen hat, und die bisherigen Methoden umständlich und zeitraubend waren, so schlägt jetzt (2) Rose vor, dieselbe durch wiederholtes Glühen mit Salmiak, bis keine Gewichtsabnahme mehr zu beobachten ist, zu bewirken. Das Glühen wird in einem Porcellantiegel vorgenommen und nach dem ersten Glühen, wo ein leichter schmelzbares Gemenge von schwefels. Salz mit Chlormetall zurückbleibt, ist es rathsam, um die Einwirkung des Salmiaks zu befördern, die geschmolzene Masse mit einigen Tropfen Wasser zu befeuchten, mit Salmiakpulver zu bedecken und anfangs gelinde zu erhitzen. Nach zweimaliger Behandlung mit Salmiak ist der Rückstand so wenig im Porcellantiegel schmelzbar, dafs das Befeuchten mit Wasser nicht mehr nöthig ist. — Da schwefels. Lithion, weder für sich noch mit den anderen schwefels. Alkalien gemengt, nicht in Chlorlithium verwan-

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 939. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 443; Berl. Acad. Ber. 1852, 80; Pharm. Centr. 1852, 240; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 373; Instit. 1852, 193.

delt werden kann, so ist dieses Verfahren nicht anwendbar, wenn auch nur geringe Mengen von schwefels. Lithion vorhanden sind.

Scheidungs- und Aufschliefsungs-Methoden.

H. Sainte-Claire-Deville (1) hat einige, zum Theil noch sehr unbestimmte Andeutungen über eine Scheidungsmethode von Metalloxyden mitgetheilt, die auf der ungleichen Zersetzbarkeit gewisser Salze derselben in einer bestimmten höheren Temperatur beruht; ein Princip, welches schon mehrfach geprüft wurde und theilweise auch schon Anwendung gefunden hat. Salpeters. Salze der Metalloxyde von den Formeln MO oder M_2O_3, gemeinschaftlich einer geeigneten höheren Temperatur ausgesetzt, werden sich so ungleich zersetzen, dafs gewisse Lösungsmittel nur das eine oder andere Metall vollständig dem Gemische entziehen. Deville benutzt hierzu noch die Eigenschaft aller Basen von der Formel MO, aus Ammoniaksalzen, und namentlich aus salpeters. Ammoniak, das Ammoniak zu verdrängen. Auf diese Weise lasse sich z. B. Magnesia von Thonerde vollständiger als nach anderen Methoden trennen. Zur Aufschliefsung von unlöslichen Verbindungen, von Silicaten insbesondere, nimmt Deville, statt der bisher gebräuchlichen 3 bis 4 Th. von kohlens. Alkali, ein Viertel vom Gewichte des Minerals reinen Kalk und schmilzt das Gemenge zu einem homogenen Glase, in welchem selbst der ursprünglich vorhandene Kalk zu bestimmen sei. Disthen, der so schwierig zersetzbar ist, lasse sich leicht nach diesem Verfahren untersuchen. — Schwefels. Baryt, schwefels. Strontian und schwefels. Kalk glüht Deville zur Aufschliefsung in einem Strom von Wasserstoffgas, welches mit Schwefelkohlenstoffdampf beladen ist.

Kohlensäure.

M. Schaffner (2) hat eine Modification des Apparats von Will und Fresenius zur Bestimmung der Kohlen-

(1) Compt. rend. XXXV, 242; Instit. 1852, 261; Pharm. Centr. 1852, 768. Die ausführliche Abhandlung (Ann. ch. phys. [3] XXXVIII, 5) gehört dem Jahre 1853 an. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 335; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 373; Instit. 1852, 408; Phil. Mag. [3] IV, 317; Chem. Gaz. 1853, 37.

Kohlensäure. säure beschrieben. Der Apparat ist aus einer gewöhnlichen Probirröhre construirt und so leicht, dafs er noch auf einer chemischen Wage von nur geringer Belastungsfähigkeit gewogen werden kann.

Phosphorsäure. W. J. Craw (1) hat einige Versuche zur Prüfung der von Sonnenschein (2) angegebenen Methode zur Bestimmung der Phosphorsäure angestellt und mit günstigem Erfolg. Er fand ferner, dafs der gelbe Niederschlag *in der Siedehitze* leicht löslich ist in Salmiak und oxals. Ammoniak, schwerlöslich in schwefels. Ammoniak, salpeters. Kali, Chlorkalium und schwefels. Magnesia, löslich in schwefels. Kali und Natron, Chlornatrium, Chlormagnesium, Schwefel-, Salz-, Salpetersäure und Wasser. Aetzende, kohlens. und phosphors. Alkalien, ebenso Salmiak und oxals. Ammoniak lösen den Niederschlag selbst in der Kälte. In kaltem Wasser ist er nur schwer löslich. Sein Verhalten gegen Lösungsmittel ändert sich bei Gegenwart von molybdäns. Ammoniak, in der Art, dafs er dann auch in der Siedhitze in Säuren fast unlöslich ist.

Wittstein (3) hat die schon im Jahresbericht für 1851, S. 613 besprochene Angabe von Bunce, dafs sich Phosphorsäure beim Verdampfen mit Säuren verflüchtige, durch einige Versuche widerlegt.

Schwefel. Heintz (4) hat, zur Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen, ein Verfahren beschrieben, welchem im Wesentlichen ein Apparat von Bunsen zur Ermittelung des relativen Verhältnisses von Stickstoff und Kohlenstoff zu Grunde liegt. Er erhitzt die mit Kupferoxyd gemengte schwefelhaltige Substanz in einer mit Sauerstoffgas gefüllten und an beiden Enden zugeschmolzenen Röhre, in einem Gypsbrei eingeschlossen, genau wie es Bunsen angiebt. Der Röhreninhalt wird dann in Salzsäure unter Zusatz

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 393; Chem. Gaz. 1852, 216; J. pr. Chem. LVI, 505; Pharm. Centr. 1852, 669. — (2) Jahresber. f. 1851, 616. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 394. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 424; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 536.

von chlors. Kali gelöst und aus der klaren Lösung die Schwefelsäure mittelst Chlorbaryum gefällt. Da bei schwefelarmen organischen Substanzen dieser Apparat nicht gut anwendbar ist, sofern die Menge der sich bildenden Gase zu bedeutend ist, so hat Heintz für solche Fälle die von ihm schon früher (1) beschriebene Methode der Schwefelbestimmung in der Art modificirt, dafs er nun die mit überschüssigem Kupferoxyd gemengte Substanz in dem hinteren Theil einer 3 bis 4 Fufs langen Verbrennungsröhre erhitzt, welche etwa 12 Zoll vom Ende so abwärts und 4 Zoll weiter wieder aufwärts gebogen ist, dafs der tiefer liegende Theil als Vorlage für die Kalilauge dienen kann, welche die sich entwickelnden sauren Gase aufnehmen soll. Das vordere, offene und dünner ausgezogene Ende der Röhre wird nochmals abwärts gebogen, so dafs die Mündung in ein Bechergläschen mit Kalilauge getaucht werden kann. Nach vollendeter Verbrennung wird der ganze Röhreninhalt nebst der Kalilauge mit Salzsäure und chlors. Kali behandelt und die Schwefelsäure wie oben bestimmt. Da Heintz mit Hülfe dieses Verfahrens in dem Fibrin etwas mehr Schwefel erhielt (1,58 bis 1,63 pC.), als es nach anderen Analysen enthalten soll, so schreibt er ihm eine gröfsere Genauigkeit zu. Schwefel.

E. Filhol (2) bespricht die Mängel des ursprünglichen sulfhydrometrischen Verfahrens von Dupasquier, das von Pommier (3) näher beschrieben ist. Da eine alkoholische Jodlösung, in Folge der Einwirkung des Jods auf den Alkohol, nach und nach ihren Gehalt ändert und sich bei Temperaturänderungen zu stark ausdehnt, so substituirt Filhol derselben eine Auflösung von 10 Grm. reinem und geschmolzenem Jod und 12 Grm. Jodkalium in so viel Wasser, dafs das Ganze ein Liter beträgt. Sofern Einfach-Schwefelmetalle nicht mehr Jod in Anspruch nehmen, Sulfhydrometrie.

(1) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 950. — (2) J. chim. méd. [3] VIII, 579. — (3) Ebendas. 451.

Sulfhydrometrie.

als Mehrfach-Schwefelmetalle, so ist selbstverständlich bei Schwefelwassern und namentlich solchen, die gleichzeitig kohlens. Alkali enthalten, der Luftzutritt während der Bestimmung möglichst zu vermeiden. Den schädlichen Einfluſs von kohlens. Alkali umgeht man, nach Filhol, besser durch Zusatz von Chlorbaryum, als durch Neutralisiren mit Essigsäure, wie es Dupasquier vorgeschlagen. Das Chlorbaryum ändert nichts am Schwefelgehalt, verwandelt aber die alkalischen Salze in neutrale, die von Jod nicht mehr zersetzt werden.

Trennung alkal. Schwefelmetalle von kohlens., schwefels. und unterschwefligs. Alkalien.

G. Werther (1) hat zur Trennung des Schwefelkaliums von kohlens., schwefels. und unterschwefligs. Kali, wie sie bei Untersuchungen des Rückstandes von der Verbrennung des Schieſspulvers vorkommt, nachstehende Methode vorgeschlagen, die der bisher befolgten Trennungsweise mittelst eines Zinksalzes vorzuziehen ist. Man behandelt die zu untersuchende Salzmasse in einem verschlossenen Gefäſse mit Wasser, in welchem eine hinreichende Menge kohlens. Cadmiumoxyd (wegen eines etwaigen Alkaligehalts am besten durch Fällung mit kohlens. Ammoniak bereitet) suspendirt ist. Es entsteht Schwefelcadmium, das man abfiltrirt und zur Entfernung des kohlens. Cadmiumoxyds mit verdünnter Essigsäure (nicht Salzsäure) und dann mit Salpetersäure und chlors. Kali behandelt; aus der Lösung fällt man die Schwefelsäure mit einem Barytsalz. Die vom Schwefelcadmium abfiltrirte Lösung wird erwärmt, mit salpeters. Silberoxyd vermischt, der aus kohlens. Silberoxyd und Schwefelsilber bestehende Niederschlag durch Ammoniak von ersterem Salze befreit und aus der ammoniakalischen Lösung das Silber mit Chlornatrium ausgefällt. Für das hierbei niederfallende Chlorsilber berechnet man die äquivalente Menge kohlens. Alkali. Das die Hälfte des Schwefels des unterschwefligs. Salzes enthaltende Schwefelsilber wird in verdünnter Salpetersäure gelöst, das Silber als

(1) J. pr. Chem. LV, 22; Pharm. Centr. 1852, 137.

Chlorsilber ausgefällt und durch Rechnung in unterschwefligs. Kali (AgCl : KO, S_2O_2) verwandelt. Aus der vom Schwefelsilber und kohlens. Silberoxyd abfiltrirten Flüssigkeit entfernt man zuerst das überschüssige Silbersalz, und fällt dann durch ein Barytsalz die Schwefelsäure. Von dem Gewicht der letzteren zieht man so viel ab, als der aus der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandenen entspricht (für 1 Th. aus dem Schwefelsilber entstandenes Chlorsilber 0,28 Th.); der Rest ist die wirklich vorhanden gewesene Schwefelsäure. Der Gehalt an kohlens. Alkali läfst sich noch dadurch controliren, dafs man den überschüssigen Baryt aus der Lösung entfernt, und aus dem verdampften und geglühten schwefels. Alkali, nach Abzug der durch die anderen Bestimmungen ermittelten Mengen von Schwefelkalium, schwefels. und unterschwefligs. Kali, das kohlens. Kali berechnet. — Sind andere Säuren des Schwefels, als die angegebenen, namentlich schweflige Säure, Trithionsäure und Tetrathionsäure zugegen, so läfst sich die angegebene Methode nicht in Anwendung bringen. Trennung alkal. Schwefelmetalle von kohlens., schwefels. und unterschwefligs. Alkalien.

Bolley (1) bindet zur Bestimmung des Wassergehalts im käuflichen Jod das Jod an eine bestimmte überschüssige Menge Quecksilber, und erfährt dann aus dem Gewichtsverlust des Ganzen nach dem Trocknen die Wassermenge. Eine bekannte Menge Jod von etwa 2 Grm. wird in einem tarirten Porcellanschälchen mit 16 Grm. Quecksilber mit Vorsicht zusammengerieben, bis der Geruch des Jods verschwunden ist. Die anfangs röthlichbraune, dann plötzlich einem Amalgam ähnlich werdende Masse wird auf dem Wasserbad $1/2$ Stunde erwärmt und gewogen. Bolley fand so in mehreren Sorten Jod 3,6, 4,0 und 6,3 pC. Wasser. Jod.

Moride (2) hat in dem Benzol ein neues Erkennungsmittel des Jods aufgefunden. Freies Jod löst sich in Benzol

(1) Schweiz. Gewerbebl. 1852, Sept., 257; Dingl. pol. J. CXXVI, 39. — (2) Compt. rend. XXXV, 789; Instit. 1852, 387; J. pr. Chem. LVIII, 317; Pharm. Centr. 1853, 127.

Jod. mit lebhaft rother Farbe auf, die um so dunkler ist, je mehr Jod darin gelöst ist; die Auflösung wird an der Luft, unter Verflüchtigung des Jods, wieder farblos. Vermischt man eine ein alkalisches Jodmetall enthaltende Flüssigkeit mit einigen Tropfen gelber rauchender Salpetersäure und schüttelt dann mit 2 bis 3 Grm. Benzol, so nimmt das letztere eine prachtvolle Färbung an, an welcher man leicht 0,001 Grm. in 4 Liter Wasser erkennen kann. Moride hält diese Reaction für eben so empfindlich oder sicherer, als die mittelst Stärkekleister oder mittelst Chloroform. Eben so leicht als die Erkennung ist auch die quantitative Bestimmung mittelst Benzol. Man wascht, nach Moride, das jodhaltige Benzol mit destillirtem Wasser und schüttelt es sodann mit einigen Tropfen einer Auflösung von salpeters. Silberoxyd, oder auch mit einem bekannten Gewicht metallischem Quecksilber, bis zur völligen Entfärbung der Flüssigkeit. Im ersteren Fall wird das Jodsilber mit 33grädigem Alkohol gewaschen und wie gewöhnlich dem Gewicht nach bestimmt. Im anderen Fall ermittelt man einfach die Gewichtszunahme des Metalls, die man noch dadurch controliren kann, dafs man das gebildete Quecksilberjodür durch überschüssiges Jodkalium entzieht. Brom und Chlor färben das Benzol nicht und bleiben in dem Wasser gelöst, das zum Waschen des Benzols dient. Man kann demnach mittelst Benzol das Jod völlig vom Brom und Chlor trennen und neben einander erkennen.

Fr. Penny (1) hat ein Verfahren zur Bestimmung des Jods durch Titrirung beschrieben, welches darauf beruht, dafs lösliche Jodmetalle durch Chromsäure bei Gegenwart von Salzsäure unter Bildung von Chlormetall, Chromchlorid und Ausfällung alles Jods zerlegt werden, nach der Gleichung : $3 KJ + KO, 2 CrO_3 + 7 HCl = 4 KCl + Cr_2Cl_3 + J_3 + 7 HO$. — Die Zersetzung findet augenblicklich statt, und bei kalten Flüssigkeiten ohne Bildung

(1) Chem. Gaz. 1852, 392.

secundärer Producte; das ausgeschiedene Jod setzt sich rasch ab, während die überstehende Flüssigkeit klar und nur schwach gefärbt ist; bei überschüssigem Jodmetall wird sie aber dunkelroth, sofern ein Theil des Jods sich auflöst. — Zur Prüfung von Jodkalium auf diesem Wege löst man 10 Gran saures chroms. Kali (entsprechend 25,4 Jod oder 33,3 Jodkalium) in etwa 240 Th. Wasser unter Zusatz von 120 Th. Salzsäure. Dieser Auflösung fügt man, zuletzt sehr langsam, aus der Bürette die (50 Gran des Salzes in 100 Raumtheilen Wasser enthaltende) Jodkaliumlösung zu, bis die Chromsäure vollkommen zersetzt ist, was man daran erkennt, wenn auf einer Porcellanplatte ausgebreitete Tropfen einer schwach mit Salzsäure angesäuerten Lösung von reinem schwefels. Eisenoxydul und Schwefelcyankalium nicht mehr roth gefärbt oder dunkler werden (1). — Zur Prüfung des käuflichen Jods auf seinen Gehalt verwandelt man dasselbe am besten in Jodzink, indem man 50 Gran Jod mit reinem Zink und Wasser schüttelt; mit der abgegossenen Flüssigkeit wird wie mit der Jodkaliumlösung verfahren. Kelp und Kelp-Flüssigkeiten werden, bevor sie dieser Probe unterworfen werden können, von beigemengten störend einwirkenden Schwefelverbindungen befreit, indem man die Mutterlauge eines bekannten Gewichts derselben, wenn nöthig wiederholt, vorsichtig mit Salzsäure eintrocknet. Jod.

O. Henry (2) verfährt zur Auffindung und Bestimmung geringer Quantitäten von Jod und Brom in Mineralwässern in folgender Weise. 25 bis 30 Liter der ursprünglichen, oder der unter Zusatz von etwas Aetzkali auf ⅕ ihres Volums verdampften Flüssigkeit werden mit salpeters. Silberoxyd bei Gegenwart freier Salpetersäure ausgefällt und der ausgewaschene Niederschlag mit überschüssiger Zinkfeile und verdünnter Schwefelsäure bis zu vollendeter Re- Jod und Brom.

(1) Vgl. auch Jahresber. f. 1851, 638. — (2) J. pharm. [3] XXI, 255; J. pr. Chem. LVI, 245.

Jod und Brom.

duction in Berührung gelassen. Die schwefels. Zinkoxyd, Chlor-, Brom- und Jodzink enthaltende Flüssigkeit wird abfiltrirt, die eine Hälfte mit Stärkelösung, die andere mit Aether und beide sodann mit Chlorwasser vermischt. In der einen Flüssigkeit scheidet sich blaue Jodstärke, in der anderen eine gelb oder orange gefärbte Lösung von Brom in Aether ab. Um das Jod quantitativ zu bestimmen, wird die ausgewaschene Jodstärke mit salpeters. Silberoxyd und Salpetersäure zerrieben, mit Salpetersäure erhitzt und dann mit Wasser, mit Ammoniak und zuletzt wieder mit Wasser ausgewaschen. Das zurückbleibende Jodsilber wird getrocknet und gewogen. Das Brom wird aus dem bromhaltigen Aether mit salpeters. Silberoxyd und freier Salpetersäure gefällt und das gebildete Bromsilber bestimmt.

Chlor.

Bunsen (1) hat bei der Analyse des als Zersetzungsproduct des Jodstickstoffs (S. 352) durch Salzsäure auftretenden Chlorjods die folgende Methode zur indirecten Bestimmung des Chlors angewendet. Man mifst von der salzs. Lösung des Jodstickstoffs zwei gleich grofse Volumina ab und bestimmt in dem einen das Jod durch Chlorpalladium, nachdem man zuvor das Chlorjod durch schweflige Säure in Chlorwasserstoff und Jodwasserstoff verwandelt hat. Die gefundene Jodmenge sei i. Das zweite gleich grofse Volumen fügt man einem Mafse schwefliger Säure zu, von dem man durch einen jodometrischen Präliminärversuch zuvor ermittelt hat, wieviel Jod $i_{,}$ dasselbe für sich allein zu seiner Zerstörung bedarf, und bestimmt die zur vollständigen Zerstörung der schwefligen Säure noch nothwendige Jodmenge $i_{,,}$ ebenfalls jodometrisch. Daraus ergiebt sich das Gewicht des im Chlorjod enthaltenen Chlors c mittelst der Gleichung $\frac{Cl}{J}(i_{,} - i_{,,} - i) = c$.

Fluor.

G. Wilson (2) erhitzt, zur Nachweisung von geringen Mengen von Fluor in Gesteinen, Aschen u. s. w., die zu

(1) In der S. 352 angef. Abhandl. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 151; Edinb. Phil. J. LIII, 349; Chem. Gaz. 1852, 289; J. pr. Chem. LVII, 254; Pharm. Centr. 1852, 896; Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 364.

prüfende Substanz (ist sie frei von Kieselerde, so wird letztere zugemischt) mit concentrirter Schwefelsäure in Glasgefäßen und leitet das sich entwickelnde Fluorsilicium in Wasser. Die gebildete Kieselfluorwasserstoffsäure wird mit Ammoniak übersättigt, die Flüssigkeit zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Wasser ausgezogen, das Filtrat nochmals verdampft und die zurückbleibende Salzmasse wie gewöhnlich in einem Platingefäfs mit Schwefelsäure und einer mit Wachs überzogenen Glastafel auf Fluor geprüft. — Fresenius (1) erinnert daran, dafs ganz dasselbe Verfahren schon früher von ihm gefunden und beschrieben sei. Er mischt der Substanz bei der Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure Stückchen von Marmor zu, um eine fortdauernde geringe Gasentwickelung herzustellen, und leitet die sich entwickelnden Gase direct in Ammoniak. Fluor.

Ullgren (2) wiegt bei Stickstoffbestimmungen das Ammoniak, welches sich beim Verbrennen organischer Verbindungen mit Natronkalk entwickelt, direct in einem Apparat, der aus zwei U-Röhren besteht, deren erstere in dem der Verbrennungsröhre zugekehrten Schenkel zuerst Asbest, dann bis unten kleine Stücke Aetzkali enthält; der andere Schenkel ist, zum Zweck der Absorption von Kohlenwasserstoffen, mit klein geschnittenem Caoutchouc gefüllt; diese ganze erste U-Röhre taucht während des Versuchs in Wasser von 60 bis 70°, damit kein Ammoniak darin zurückgehalten wird. Die zweite, zur Absorption des Ammoniaks dienende und gewogene U-Röhre ist mit Stücken von wasserfreiem schwefels. Zinkoxyd angefüllt. Nach der Verbrennung wird die ausgezogene Spitze des Verbrennungsrohres abgebrochen und mittelst eines Aspirators etwa 50 Kubikzoll Luft durchgesogen. Stickstoff.

P. Einbrodt (3) benutzt zur Nachweisung des Ammoniaks das verschiedene Verhalten des freien Ammoniaks Ammoniak.

(1) J. pr. Chem. LVII, 375. — (2) J. pr. Chem. LV, 21; Pharm. Centr. 1852, 336. — (3) Bullet. de la soc. des naturalistes de Moscou 1852 (XXV), 242; J. pr. Chem. LVII, 180.

Ammoniak. und der fixen Alkalien gegen Sublimatlösung. Ist die Lösung, die man auf Ammoniak prüfen will, neutral, so taucht man in dieselbe das mit Kalilauge benetzte Ende eines Glasstabs, ist sie stark alkalisch oder sauer, so setzt man so viel Salzsäure oder Kali zu, dafs nur eine schwach alkalische Reaction entsteht, und läfst alsdann einen Tropfen Sublimatlösung in die Flüssigkeit fallen, wo nur in dem Fall ein weifser Niederschlag sich bildet, wenn Ammoniak vorhanden ist; bei Gegenwart von kaustischem fixem Alkali ist der Niederschlag gelb, bei kohlens. oder bors. roth. Nur bei äufserst geringer alkalischer Reaction und sehr grofser Verdünnung ist auch der durch Kali entstehende Niederschlag schillernd weifs und wird erst beim Erhitzen röther, als der unter ähnlichen Umständen mittelst Ammoniak entstandene.

Sonnenschein (1) hat eine phosphorsäurehaltige Auflösung von molybdäns. Natron in Salpetersäure oder besser Salzsäure als empfindliches Mittel zur Nachweisung des Ammoniaks in Vorschlag gebracht. Die Anwendung beruht darauf, dafs der gelbe Niederschlag (2) nur bei Anwesenheit von Ammoniak entsteht; bei Abwesenheit des letzteren tritt nur gelbe Färbung ein. Die als Reagens dienende Lösung bereitet man sich, indem man die Auflösung von molybdäns. Natron mit Salzsäure ansäuert, unter Zusatz der letzteren, bis eine etwa entstehende Trübung wieder verschwindet, und dann die entsprechende Menge Phosphorsäure (auf 30 Th. MoO_3 1 Th. PO_5) zufügt. Da aber die richtigen Verhältnisse nicht leicht zu treffen sind, so befreit man einfacher den durch Phosphorsäure in molybdäns. Ammoniak erzeugten gelben Niederschlag durch Glühen von seinem Ammoniakgehalt, oxydirt den dunkelgefärbten Rückstand durch Erwärmen mit Salpetersäure, verjagt dieselbe durch Verdampfen und löst den Rückstand

(1) J. pr. Chem. LVI, 302; Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 58; Chem. Gaz. 1852, 411. — (2) Jahresber. f. 1851, 349.

in kohlens. Natron auf. Ist die Lösung noch blau oder grün, so wird das Erwärmen mit Salpetersäure und nachheriges Glühen wiederholt. Die Salzmasse wird in Wasser gelöst, mit Salzsäure stark angesäuert und erwärmt. Bei Anwendung dieser Lösung als Reagens ist zu beachten, dafs der Niederschlag in alkalischen Flüssigkeiten, so wie auch in einem Ueberschufs von nicht flüchtigen organischen Säuren löslich ist. Ammoniaksalze geben noch bei 10000 facher Verdünnung eine deutliche Reaction, bei 20000 facher erst nach längerem Stehen. Kalisalze bilden zwar einen ähnlichen Niederschlag, jedoch nur in ziemlich concentrirter Lösung. Ammoniak.

Melsens (1) wendet zur Bestimmung der Ammoniaksalze im Dünger, und insbesondere im Guano, eine alkalische Auflösung eines Bleichsalzes an, das die Ammoniaksalze unter Entwickelung von Stickgas zerlegt; Harnstoff und Harnsäure (?) sollen eine analoge Zersetzung erleiden. Melsens hält dieses Verfahren, dessen Einzelnheiten indessen noch nicht mitgetheilt sind, seiner Einfachheit und raschen Ausführung halber für wichtig bei physiologischen und pathologischen Untersuchungen.

Cyankalium. Zur Werthbestimmung des seiner Zusammensetzung nach sehr wechselnden und oft nur die Hälfte seines Gewichts wirkliches Cyankalium enthaltenden käuflichen Cyankaliums schlagen Fordos und Gélis (2) in einer vorläufigen, näherer Angaben entbehrenden Notiz das Verhalten des Jods gegen Cyankalium vor, wonach 1 Aeq. Cyankalium 2 Aeq. Jod absorbirt, nach der Gleichung : CyK + 2 J = JK + JCy. — Um den schädlichen Einflufs solcher Beimengungen, welche, wie ätzendes und kohlens. Kali, ebenfalls Jod absorbiren, zu umgehen, benutzen Fordos und Gélis das Selterser Wasser, das durch seinen Kohlen-

(1) Instit. 1852, 306. — (2) Compt. rend. XXXV, 224; Instit. 1852, 254; J. pharm. [3] XXIII, 48; Chem. Gaz. 1852, 387; Pharm. Centr. 1852, 713.

säuregehalt kein Jod aufnehmendes zweifach-kohlens. Alkali erzeugt.

Natron. Das in Octaëdern krystallisirende Kaliumplatinchlorid, sowie Platinchlorid allein, üben im dunklen Felde des Polariscops keine depolarisirende Wirkung aus, während das Natriumplatinchlorid in krystallinischen Blättchen ein so starkes Depolarisationsvermögen besitzt, dafs eine dem blofsen Auge unsichtbare Spur dieses Salzes sogleich entdeckt werden kann an den glänzenden prismatischen Farben, welche es im polarisirten Lichte zeigt. — Andrews (1) benutzt diese Eigenschaft zur Erkennung des Natrons. Er vermischt einen Tropfen der die Alkalien als Chloride enthaltenden und von den übrigen Basen nach bekannten Methoden befreiten Flüssigkeit mit nicht überschüssigem verdünntem Platinchlorid auf einer Glasplatte, verdampft denselben in gelinder Wärme, bis er zu krystallisiren beginnt, und bringt ihn dann unter ein Mikroscop, das mit einem guten Polarisationsapparat versehen ist. Dreht man nun, bei Ausschlufs von allem Seitenlicht, den Zerleger bis zum vollkommenen Dunkelwerden des Feldes, so bleiben die Krystalle unsichtbar, wenn entweder nur Kali oder gar kein Alkali vorhanden ist, während die geringste Spur von Natron sogleich durch die depolarisirende Wirkung seiner Platinverbindung angezeigt wird. Mit einem Tropfen einer Lösung, die $\frac{1}{10000}$ ihres Gewichts Kochsalz enthält, wurde noch eine deutliche Wirkung erhalten.

Magnesia. Zur Vermeidung des Fehlers, welchen die leichte Zersetzbarkeit des Chlormagnesiums bei der Bestimmung der fixen Bestandtheile von Mineralwassern veranlafst, schlägt H. Tillmanns (2) den Zusatz einer gewogenen Menge von schwefels. Kali vor, wodurch, neben Chlorkalium, ein in der Glühhitze ohne Zersetzung schmelzbares Doppelsalz von schwefels. Kali mit schwefels. Magnesia gebildet wird.

(1) Chem. Gaz. 1852, 378; Pogg. Ann. LXXXVIII, 171; J. pr. Chem. LVII, 376. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 369; Pharm. Centr. 1852, 317.

Directe Versuche mit Chlormagnesium von bekanntem Magnesiagehalt gaben gute Resultate.

Trennung des Cers vom Eisen.

C. Schmidt (1) schlägt vor, das bei Ceritanalysen und namentlich bei Benutzung dieses Minerals zur Darstellung der Ceroxyde — nach Entfernung der Kieselsäure, des Gypses und der durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbaren Metalloxyde — durch schwefels. Kali ausgefällte schwefels. Doppelsalz von seinem Gehalt an Eisen in der Art zu trennen, dafs man es mit Kohle glüht, das Schwefelkalium mit Wasser auswäscht, die rückständigen Schwefelmetalle in Salzsäure löst und nach der Oxydation des Eisens und Entfernen des Säureüberschusses durch Eintrocknen das Eisenoxyd durch 24stündige Digestion mit kohlens. Baryt ausfällt. Bei quantitativen Scheidungen löse man das eisenoxydhaltige Doppelsalz zweckmäfsig in salzsäurehaltigem Wasser, fälle mit Chlorbaryum aus und digerire sodann die durch Verdampfen vom Säureüberschufs befreite und in Wasser wieder gelöste Masse 24 Stunden lang in der Kälte mit kohlens. Baryt.

Titansäure.

Nach Chapman (2) wird das Verhalten von Titansäure vor dem Löthrohr in der Boraxperle durch die Anwesenheit von Baryt (in geringerem Mafse auch von Strontian) verändert. Titansäure ertheilt der Boraxperle in der Reductionsflamme eine dunkle Amethystfarbe, welche in der Spitze der Oxydationsflamme schwach bläulich und unter Ausscheidung von Titansäure opak wird. Fügt man der in der Reductionsflamme behandelten dunkeln Perle Baryt zu, so läfst sich alsdann in der Oxydationsflamme oder durch Flattern die leicht blaue Färbung und durchscheinende Beschaffenheit der Perle nicht mehr hervorrufen.

Aufschliefsung von Chromerzen.

F. C. Calvert (3) glüht die feingepulverten Chromerze zu ihrer Aufschliefsung mit 3 bis 4 Th. Natronkalk und 1 Th. Natronsalpeter zwei Stunden lang. Auch durch

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 329. — (2) Chem. Gas. 1852, 297; J. pr. Chem. LVII, 269; Pharm. Centr. 1853, 15. — (3) Chem. Soc. Qu. J. V, 194; im Ausz. Chem. Gaz. 1852, 280; J. pr. Chem. LVII, 256.

Glühen des Erzes mit salpeters. Baryt, dem man zuletzt etwas Kalihydrat zufügt, erhalte man gute Resultate.

Mangan. W. Gibbs (1) hat die Beobachtung von Schönbein (2), dafs das Bleihyperoxyd das Mangan vollkommen aus seiner schwefels. oder salzs. Auflösung ausfälle, in analytischer Beziehung nutzbar zu machen gesucht. Er fand, dafs das Mangan aus seinen neutralen Auflösungen in Schwefel-, Salz- und Salpetersäure, langsam in der Kälte, rascher beim Erhitzen, ausgefällt werde; weder freie Mineralsäuren — mit Ausnahme von Salpetersäure, wo, wie W. Crum zeigte, Uebermangansäure erzeugt wird — noch organische Säuren oder Ammoniaksalze verhindern diese Fällung. Eisen- und Kobaltsalze werden nur theilweise, Nickel- und Zinksalze, ebenso Salze von alkalischen Erden und Thonerde werden gar nicht von oxydfreiem Bleihyperoxyd gefällt. Organische Substanzen, wie Weinsäure, werden vorher durch das Hyperoxyd zerstört, wefshalb es besser ist, bei gröfseren Mengen derselben das Mangan mit Schwefelammonium niederzuschlagen. Um das Mangan mittelst Bleihyperoxyd von den oben genannten, dadurch nicht fällbaren Oxyden zu trennen, digerirt man ihre völlig neutrale Lösung eine Stunde lang mit etwa ihrem fünffachen Gewicht (auf die feste Substanz bezogen) Bleihyperoxyd bei 85° unter häufigem Umschütteln auf dem Sandbad. Man filtrirt, wascht gut aus, entfernt das Blei aus dem Filtrat mit Schwefelwasserstoff, und bestimmt dann die noch in Lösung befindlichen Körper nach gewöhnlichen Methoden. — Für die Analyse eines Minerals, welches Kieselsäure, Thonerde, Eisenoxyd, Mangan, Kalk, Magnesia und Alkalien enthält, schlägt Gibbs den folgenden Gang vor: Man trennt die Kieselsäure zuerst in gewöhnlicher Weise mittelst Salz- oder Flufssäure. Die das Eisen als Oxyd ent-

(1) Sill. Am. J. XIV, 204; Chem. Gaz. 1852, 368; Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 52; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 241. — (2) Pogg. Ann. LXXVIII, 162; Jahresber. f. 1849, 222.

haltende Auflösung der Basen wird mit kohlens. Baryt zur Abscheidung des Eisenoxyds und der Thonerde, das Filtrat sodann mit Bleihyperoxyd zur Abscheidung des Mangans behandelt. Nach der Entfernung des Bleis bestimmt man die übrigen Basen nach bekannten Methoden. Mangan.

In Bezug auf die Empfindlichkeit der von Crum beschriebenen Manganprobe erwähnt Gibbs, daſs man damit noch $\frac{1}{100000}$ Mangan in einer sonst farblosen Auflösung nachweisen könne. Ist Salmiak in gröſserer Menge zugegen, so muſs die Menge des Hyperoxyds vermehrt werden, wenn die characteristische rothe Färbung eintreten soll, da das Hyperoxyd, so lange als Salmiak vorhanden ist, in Chlorid übergeht. In diesem Fall ist es besser, den durch Schwefelammonium erhaltenen Niederschlag der Probe zu unterwerfen; bei Gegenwart von organischen Materien zerstört man dieselben am Besten vorher durch Glühen. Ein Ueberschuſs eines Nickelsalzes verhindert die Reaction gänzlich, da die rothe Farbe des übermangans. Salzes in der grünen der Nickelverbindung verloren geht. Ebenso kann man nach Crum's Methode das Mangan in einer Auflösung nicht finden, die eine groſse Menge eines Kobaltsalzes enthält. Setzt man aber der zu prüfenden (arsen-, kupfer- und eisenfreien) Kobaltlösung so viel eines reinen Nickelsalzes oder umgekehrt der Nickellösung so viel eines reinen Kobaltsalzes zu, bis die Farbe der Flüssigkeit verschwindet oder nur schwach bräunlich wird, so läſst sich alsdann die Probe auf Mangan mittelst Bleihyperoxyd und Salpetersäure vornehmen. Da die auftretende rothe Farbe an der Luft und im Licht nach und nach verschwindet, so muſs die Färbung der Flüssigkeit unmittelbar nach dem Kochen und Absetzen des Bleihyperoxyds beobachtet werden. — Das von Gibbs zu diesen Proben verwendete Bleihyperoxyd war durch Einwirkung von Chlor auf in Wasser vertheiltes Bleioxyd, Auswaschen des Chlorbleis mit Wasser und wiederholte Digestion mit Salpetersäure dargestellt, da das käufliche aus Mennige bereitete Oxyd weder mangan- noch eisen-

Mangan. frei ist. — Nach Versuchen von Parkinson (1), die im chemischen Laboratorium zu Giefsen angestellt wurden, wird das Mangan aus seinen neutralen Lösungen, wie es Gibbs angiebt, durch Bleihyperoxyd vollkommen ausgefällt; freie Salpetersäure und auch Schwefelsäure verhindern die völlige Abscheidung, sofern sich Uebermangansäure bildet.

Nach E. J. Chapman (2) tritt bei Aufsuchung von Mangan in Kalksteinen vermittelst Schmelzen mit Soda die blaugrüne Färbung nicht auf, sofern der kohlens. Kalk in der Soda unlöslich ist. Fügt man aber Borax zu, so gelingt der Versuch.

Arsen. G. J. van Kerkhoff (3) hat eine Reihe von Versuchen angestellt zur Prüfung des von Schneider (4) zur Nachweisung des Arsens in gerichtlichen Fällen empfohlenen Verfahrens. Er findet, dafs auch bei Anwendung eines gröfseren Verhältnisses von Schwefelsäure stets Arsen im Rückstande bleibe, selbst bei 2- bis 3stündigem Kochen. In einem Fall erhielt er $^4/_5$ des Arsens im Destillat, in anderen, wo weniger Schwefelsäure angewendet wurde, viel weniger oder zweifelhafte Spuren (5). Er giebt defshalb der Methode, die organischen Substanzen mit Salzsäure und chlors. Kali zu zerstören und das Filtrat mit Schwefelwasserstoff zu behandeln, den Vorzug. — Nach Versuchen von Lintner (6) liefs sich das Arsen mittelst der Methode von Schneider noch leicht nachweisen in Mischungen von 0,05 Grm. arseniger Säure mit 6 Unzen Blut, oder von 0,025 Grm. arseniger Säure mit 3 Unzen Blut (wobei im Destillat 0,14 Grm. Schwefelarsen erhalten wurden), oder von 0,025 Grm. Schwefelarsen mit 3 Unzen Mehl und einem Ueberschufs an Kochsalz. — W. F. Sedlaczek (7) beschreibt ausführlich das von ihm bei einem

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXVI, 62. — (2) Chem. Gaz. 1852, 60; Pharm. Centr. 1853, 16. — (3) J. pr. Chem. LVI, 395. — (4) Jahresber. f. 1851, 630. — (5) Vgl. auch Jahresber. f. 1851, 630, Note. — (6) N. Repert. Pharm. I, 314; J. pharm. [3] XXIII, 232. — (7) Oester. Zeitschr. f. Pharm. 1853, 61.

Vergiftungsfall zur Auffindung des Arsens mit Erfolg angewendete (Schneider'sche) Verfahren. Er bemerkt, dafs man die Destillation lange (zwei Stunden) fortsetzen müsse, um möglichst viel Arsen im Destillat zu erhalten, und dafs stets noch der in der Retorte bleibende Rückstand mittelst des Marsh'schen Apparates zu prüfen sei. — Nach Versuchen von Penny und Wallace (1) bildet sich das Arsenchlorür leichter bei directer Einwirkung von Salzsäure, als bei Destillation mit Schwefelsäure und Kochsalz, nur müsse die Säure möglichst concentrirt und in hinreichender Menge angewendet werden. Arsen.

Chodzko (2) sucht den Wasserstoffstrom im Marsh'schen Apparat in der Art zu reguliren, dafs er die ausgezogene gerade Röhre durch eine T förmig gebogene ersetzt, deren senkrechter Schenkel in Chlorwasser taucht. Durch mehr oder weniger tiefes Eintauchen hat man die Stärke des Stroms aus der fein ausgezogenen horizontalen Röhre und die Intensität der Flamme in der Hand.

Unterscheidung von Arsen und Antimon.

Wackenroder (3) hat Folgendes über die Prüfung der aus brennendem Wasserstoff auf Porcellan sich absetzenden Metallflecken mitgetheilt. Richtet man einen aus Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelten starken Wasserstoffstrom auf weifses Steingut, so erhält man einen schwarzen Fleck von reducirtem Blei aus der Glasur; liefert die Flamme eines starken Stroms keinen Anflug auf Porcellan, so hat man völlige Sicherheit über die Reinheit des Gases. Entwickelt man das Wasserstoffgas, statt mit Schwefelsäure, mit Salzsäure, oder enthält die Flüssigkeit ein Chlorid, so können sich bei rascher Gasentwickelung auf dem Porcellan Zinkflecken erzeugen, welche aber eben so leicht von verdünnter Salzsäure, als von unterchlorigs. Natron weggenommen werden. In den Entwickelungsapparat (der am besten aus einer zweihalsigen

(1) In der S. 381 angef. Abhandl. — (2) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 206. — (3) Arch. Pharm. [2] LXX, 14; Pharm. Centr. 1852, 406; Chem. Gaz. 1852, 298.

Unterscheidung von Arsen und Antimon.

Flasche mit Trichterrohr und rechtwinklig gebogener und zu einer Spitze ausgezogener Glasröhre besteht) darf weder Salpetersäure, noch eine Schwefelverbindung gebracht werden, sofern durch salpetrige Säure leicht Arsen- oder Antimonwasserstoff zersetzt, oder durch Schwefelwasserstoff eine Aenderung in der Farbe der Flecken hervorgebracht werden kann. Gekörntes Zink entwickelt mit verdünnter Schwefelsäure besser Wasserstoffgas, als zerbröckeltes krystallinisches Zink; ein langsamer Gasstrom wird oft durch Zusatz einer Lösung von arseniger oder Arsensäure wieder stürmisch, was für die Handhabung des Marsh'schen Apparats in gerichtlichen Fällen zu beachten ist.

Auf Porcellan entstandene Arsenflecke werden, selbst wenn sie glänzend und folglich verhältnifsmäfsig dick sind, von unterchlorigs. Natron rasch aufgelöst, während sie in verdünnter Salzsäure nicht verschwinden. Schwache und matte Antimonflecken werden durch unterchlorigs. Natron langsam angegriffen und undeutlich; schwarze und glänzende Antimonflecken, die fest an dem Porcellan haften, verschwinden weder in unterchlorigs. Natron noch in verdünnter Salzsäure, lösen sich aber schnell in beiden zusammen auf. Eine antimonhaltige Arsenlösung giebt anfangs vornehmlich nur Arsenflecken; glänzende, mehr Antimon enthaltende Flecken widerstehen dem unterchlorigs. Natron mehr oder weniger und werden oft nur am Rande weggefressen. Geringe Mengen von Antimon in den Arsenflecken machen diese stärker und glänzender, verhindern aber nicht die Auflösung in unterchlorigs. Natron, wefshalb letzteres wohl dazu dienen kann, reine Arsen- und Antimonflecken zu unterscheiden, nicht aber eine Spur von Antimon in den Arsenflecken zu ermitteln, während umgekehrt Spuren von Arsen in den Antimonflecken noch wahrzunehmen sind.

Zur quantitativen Bestimmung des Arsens im käuflichen Schwefelantimon verpufft H. Wackenroder (1) 20 Grm.

(1) Arch. Pharm. [2] LXXI, 257; Pharm. Centr. 1852, 782.

fein geriebenes Schwefelantimon mit 40 Grm. Salpeter und 20 Grm. kohlens. Natron vorsichtig nach und nach in einem rothglühenden hessischen Tiegel, zieht die stark geglühte Masse wiederholt mit Wasser aus, und fällt aus dem mit Salzsäure schwach angesäuerten und mit schwefliger Säure behandelten Filtrat das Arsen (nebst Antimon) als Dreifach-Schwefelmetall. Der ausgewaschene, noch feuchte Niederschlag wird auf dem Filter mit kohlens. Ammoniak digerirt, und aus der ammoniakalischen Lösung das Schwefelarsen durch Salzsäure (unter Einleiten von Schwefelwasserstoff) ausgefällt und als AsS_3 gewogen. Unterscheidung von Arsen und Antimon.

Trennung von Zinn, Antimon und Arsen.

Ch. L. Bloxam (1) hat in einer ausführlichen Abhandlung die bis jetzt gekannten Erkennungs- und Trennungsmethoden des Zinns, Antimons und Arsens besprochen und experimentell geprüft. Als Resultat einer grofsen Reihe genauer analytischer Versuche, hinsichtlich deren Einzelnheiten wir auf die Abhandlung verweisen müssen, giebt Bloxam den folgenden Weg zur qualitativen Scheidung von Zinn, Antimon und Arsen an; dieser Weg ist anwendbar für jede, diese Metalle enthaltende Lösung, wenn man nur vorher die Arsensäure zu arseniger Säure reducirt. — Die mit Schwefelwasserstoff aus der verdünnten angesäuerten Auflösung ausgefällten Schwefelmetalle werden unter Erwärmen in gelbem Schwefelammonium gelöst, die Lösung durch Salzsäure unter Zufügen von Schwefelwaserstoffwasser zerlegt und die abgeschiedenen und ausgewaschenen Schwefelmetalle bei etwa 80° mit einer gesättigten Lösung von anderthalbfach-kohlens. Ammoniak digerirt, wo sich alles Arsen (zum Theil auch Zinn) löst. Bleibt ein Rückstand, so kann Zweifach-Schwefelzinn und Fünffach-Schwefelantimon vorhanden sein. Dieser (zinn- und antimonhaltige) Rückstand wird in der geringsten Menge einer Mischung von concentrirter Salzsäure mit 1/8 Salpe-

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 104; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 180; im Ausz. Chem. Gaz. 1852, 200.

Trennung von Zinn, Antimon und Arsen.

tersäure gelöst und die Lösung mit einem grofsen Ueberschufs von anderthalbfach-kohlens. Ammoniak gekocht. Erhält man keinen Niederschlag, so ist kein *Zinn* vorhanden; entsteht ein Niederschlag (Zinnoxyd und Antimonsäure) so findet man ersteres, indem man ihn mit Cyankalium in einem Porcellantiegel reducirt, das reducirte Metall mit Salzsäure kocht und die Lösung mit Quecksilberchlorid auf Zinn prüft. Das Antimon findet man im Filtrat (von dem Niederschlag durch anderthalbfach-kohlens. Ammoniak), indem man mit Salpetersäure ansäuert und mit Schwefelwasserstoff ausfällt. — Zur Auffindung des Arsens (und Zinns) säuert man die durch Behandlung der Schwefelmetalle mit anderthalbfach-kohlens. Ammoniak erhaltene Lösung mit Salzsäure an, fügt etwas Schwefelwasserstoffwasser zu und theilt den Niederschlag in zwei gleiche Theile. Die eine Hälfte wird auf dem Filter in Ammoniak gelöst, die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne verdampft und das rückständige Schwefelarsen nach Fresenius und Babo (durch Reduction mit Cyankalium im Kohlensäurestrom) geprüft; die andere Hälfte des Niederschlags wird sammt dem Filter mit Salpeter verpufft, die geschmolzene Masse mit Wasser ausgezogen und die Lösung mit Salpetersäure angesäuert, wo eine weifse Fällung die Gegenwart des Zinns andeutet.

G. F. Ansell (1) beschreibt folgendes Verfahren zur qualitativen Erkennung von Arsen, Antimon und Zinn. — Die aus ihrer Lösung in Schwefelammonium gefällten Schwefelverbindungen dieser Metalle werden in Salpetersalzsäure gelöst und die Lösung in einen Wasserstoffentwickelungsapparat gegossen, der so eingerichtet ist, dafs das sich entbindende Gas zuerst durch eine verdünnte Bleizuckerlösung streicht (um Salzsäure und Schwefelwasserstoff zu absorbiren), sodann durch eine halb mit reiner und

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 210; im Ausz. Chem. Gaz. 1852, 280; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 375.

concentrirter Salpetersäure gefüllte Proberöhre, in welcher die Wasserstoffverbindungen der Metalle, bei nicht zu raschem Strom, zu Wasser, Arsen- und Antimonsäure zerlegt werden, insbesondere wenn die Säure hierbei heifs gehalten wird. Ist Antimon zugegen, so setzt die Säure bald einen weifsen Niederschlag ab. Nach viertelstündigem Durchleiten verdampft man die salpeters. Lösung zur Trockne, erhitzt den Rückstand bis zur völligen Entfernung aller Salpetersäure, was eine Bedingung des Erfolgs ist, sofern Antimonsäure in salpetersäurehaltigem Wasser ein wenig löslich ist. Der Rückstand, welcher Antimonsäure, Arsensäure und arsenige Säure enthält, wird mit warmem Wasser behandelt, das die beiden letzteren aufnimmt. Die wässerige Lösung giebt bei Gegenwart von Arsen mit salpeters. Silberoxyd und Ammoniak einen Niederschlag von arsen- oder arsenigs. Silberoxyd. Die rückständige Antimonsäure wird (bei kleinen Mengen sammt dem Filter) mit Königswasser behandelt und die durch Verdampfen von überschüssiger Säure befreite Lösung mit Schwefelwasserstoff auf Antimon geprüft. Das Zinn ist in dem Entbindungsapparat enthalten, und zwar entweder als Chlorür gelöst, oder als schwarzes Metallpulver, das man von Zink ablöst, mit Salzsäure erwärmt und die Lösung mit Sublimat prüft. — A. W. Hofmann bemerkt hierzu, dafs nach Ansell's Probe insbesondere sehr kleine Mengen von Antimon nachgewiesen werden könnten. Selbst bei einem sehr grofsen Verhältnifs an Antimon seien aber noch unglaublich geringe Mengen von Arsen leicht und sicher zu entdecken, wenn man die Mischung von Arsen und Antimonwasserstoff in salpeters. Silber leite. Alles Antimon wird als Antimonsilber ($SbAg_3$) gefällt, während alles Arsen als arsenige Säure in Lösung bleibe und durch blofses Neutralisiren mit Ammoniak (wenn alles Silber ausgefällt wäre unter Zusatz eines Tropfens Silberlösung) als gelbes arsenigs. Silberoxyd ausgefällt werde.

Trennung von Zinn, Antimon und Arsen.

Antimonsäure.

L. Heffter (1) hat gefunden, dafs die gewöhnliche Bestimmungsmethode der Antimonsäure durch Verdampfen eines antimons. Salzes mit Salpetersäure kein genaues Resultat liefere, sofern auch bei wiederholtem Digeriren mit Salpetersäure die Antimonsäure oft bis 1 pC. der Base zurückhalte. Er zieht es vor, die stark verdünnte salzs. Lösung des antimons. Salzes mit Schwefelwasserstoff auszufällen und das in einem Luftbade längere Zeit auf 200 bis 230° erhaltene oder in einer Kugelröhre im Kohlensäurestrom, bis es ohne zu schmelzen blasig ist, erhitzte Schwefelantimon als SbS_3 zu wiegen. Antimons. Alkalien werden am besten durch Glühen mit Salmiak analysirt

Zinnoxyd.

Nach J. Löwenthal (2) werden Zinnchlorid so wie Auflösungen von Metazinnsäure in Salzsäure bei Gegenwart einer hinreichenden Menge Wasser durch Zusatz von schwefels. Alkalien unter Ausfällung von Zinnoxydhydrat so vollkommen zersetzt, dafs dieses Verhalten zur Trennung des Zinnoxyds vom Zinnoxydul, so wie in manchen Fällen auch zur Bestimmung des Zinns benutzt werden kann. Die Ausfällung des Zinnoxyds wird beschleunigt durch Erwärmen und durch Zusatz einer gröfseren Menge von schwefels. Alkali, während freie Säure die Zersetzung mehr oder weniger verlangsamt.

Eisen.

Th. J. Herapath (3) beschreibt ein Verfahren zur annähernden Bestimmung kleiner Mengen von Eisen, das der Kupferprobe von Jacquelain und der Bromprobe von Heine ähnlich ist und auf der intensiven Färbung des Schwefelcyaneisens beruht. Man stellt sich Normallösungen aus sehr verdünnter Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt und in stufenweiser Verdünnung von $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{1}{4}$ Grm. dar, vermischt diese mit Schwefelcyankalium und vergleicht sie in Röhren von nahezu gleichem Durchmesser mit der zu untersuchenden Probe, am besten indem man ein weifses

(1) In der S. 882 angef. Abhandl. — (2) J. pr. Chem. LVI, 366; Phil. Mag. [4] IV, 476; Chem. Gaz. 1852, 338. — (3) Chem. Soc. Qu. J. V, 27; im Ausz. Chem. Gaz. 1852, 172; J. pr. Chem. LVI, 255.

Blatt Papier hinter die Röhre hält. — Ein auf demselben Princip beruhendes Verfahren zur Eisenbestimmung hat Ragsky (1) beschrieben.

Trennung von Eisenoxyd und Eisenoxydul.

Scheerer (2) beschreibt jetzt ausführlich die von ihm zur Trennung des Eisenoxyduls von Eisenoxyd angewendete Methode, so wie den zum Abschlufs der Luft dabei gebrauchten Apparat. Da wir diese Methode ihren wesentlichen Grundzügen nach schon im Jahresber. f. 1851, S. 61 mitgetheilt haben, so verweisen wir hier auf die ausführlichere Mittheilung.

Trennung von Nickel und Kobalt.

J. D. Smith (3) substituirt bei Trennungen von Nickel und Kobalt nach H. Rose's Methode (4) dem Chlorgas eine sehr verdünnte und mit Schwefelsäure angesäuerte Auflösung von Bleichkalk und dem kohlens. Baryt kohlens. Kalk. Die getrennten Metalle werden aus ihren mit Ammoniak übersättigten kalkhaltigen Lösungen mittelst Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Kupfer.

Warington (5) benutzt die Löslichkeit des Ferrocyankupfers in Ammoniak und seine Abscheidung beim Verdampfen des letzteren zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Kupfer. Man fügt einer Auflösung, die z. B. noch Eisenoxyd enthält, einen Ueberschufs von Ammoniak, dann einige Tropfen Ferrocyankalium zu, und filtrirt. In dem Mafse, als das Ammoniak aus dem Filtrat durch Verdunstung an der Luft entweicht, setzt sich das rothe characteristische Ferrocyankupfer ab. Warington fand auf diesem Wege noch Kupfer, wo andere Methoden, wie Schwefelwasserstoff oder die blaue Farbe der ammoniakalischen Lösung, keine Reaction mehr gaben.

H. Schwarz (6) hat eine Methode beschrieben, das Kupfer durch Titrirung mit übermangans. Kali, in ähnlicher

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 4, 146. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 91; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 374. — (3) Chem. Gaz. 1852, 259; Pharm. Centr. 1853, 128. — (4) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 973. — (5) Chem. Soc. Qu. J. V, 137. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 84; Chem. Gaz. 1853, 176.

Kupfer. Weise wie Marguerite das Eisen, zu bestimmen. Das Verfahren gründet sich darauf, dafs das Kupfer aus seiner alkalischen Lösung durch Trauben- oder Milchzucker vollkommen als Kupferoxydul ausgefällt wird, welches letztere sodann sich in Eisenchlorid und Salzsäure unter Bildung von Eisenchlorür, nach der Gleichung : $Cu_2O + Fe_2Cl_3 + HCl = 2\ CuCl + 2\ FeCl + HO$, auflöst. Ermittelt man nun die Menge des als Chlorür vorhandenen Eisens, so berechnet sich daraus einfach die äquivalente Menge von Kupfer. Die Ausführung geschieht in folgender Weise. Die gewogene und in Lösung gebrachte Kupferverbindung wird in einer Porcellanschale mit neutralem weins. Kali und überschüssigem Aetzkali vermischt und nun mit einer hinreichenden Menge von Milchzucker (oder auch Honig) im Wasserbade erwärmt, bis alles Kupfer ausgefällt ist, was man an der braunen Farbe erkennt, welche die Flüssigkeit annimmt. Das gefällte Kupferoxydul wird abfiltrirt, mit heifsem Wasser ausgewaschen und in der nämlichen Schale sammt dem Filter mit salpetersäure- und chlorürfreiem Eisenchlorid und verdünnter Salzsäure gelinde erwärmt, wo es sich leicht löst. In der filtrirten, gehörig verdünnten und nicht über 30° warmen Lösung bestimmt man nun das Eisenchlorür mittelst einer Auflösung von übermangans. Kali, die mit Eisendraht titrirt ist. Beigemengte andere Metalle werden entweder, wie Quecksilber und Silber, vor der Fällung des Kupferoxyduls abgeschieden, oder sie bleiben, wie Blei, Zink, Wismuth, Mangan, Eisen, in der alkalischen Lösung ohne Aenderung des Resultats.

Trennung von Kupfer und Zink. H. Spirgatis (1) hat die Angabe von Rivot und Bouquet (2) über die unvollständige Trennung des Zinks vom Kupfer mittelst Schwefelwasserstoff geprüft und gefunden, dafs in dem Falle allerdings Zink mit gefällt wird, wenn die Lösung nur schwach sauer ist, dafs aber die Trennung genau sei bei Anwendung stark saurer Lösungen.

(1) J. pr. Chem. LVII, 184; Pharm. Centr. 1853, 252. — (2) Jahresber. f. 1851, 636.

Wie für das Kupfer hat H. Schwarz (1) auch für das Blei ein Titrirverfahren beschrieben, welches darauf beruht, dafs aus einer nicht zu viel Säure enthaltenden Bleioxydauflösung durch *überschüssiges* chroms. Kali alles Bleioxyd als *neutrales* chroms. Bleioxyd gefällt wird, und dafs das letztere mit einer im Ueberschufs zugefügten sauren Eisenchlorürlösung von bekanntem Gehalt in gelinder Wärme sich vollständig zu Chlorblei, Chromchlorid und Eisenchlorid umsetzt, nach der Gleichung : $2(PbO, CrO_3) + 6 FeCl + 8 HCl = 2 PbCl + Cr_2Cl_3 + 3 Fe_2Cl_3 + 8 HO$. Da hiernach auf je 1 Aeq. Chromsäure oder Bleioxyd 3 Aeq. Eisen in Chlorid verwandelt werden, so hat man nur mittelst übermangans. Kalis die Menge des noch als Chlorür vorhandenen Eisens zu bestimmen, um aus der Differenz dieser Gröfse mit der ursprünglich zugefügten Menge Eisen die Menge des durch die Chromsäure höher oxydirten Eisens zu finden; 3 Aeq. Eisen = 84 entsprechen 1 Aeq. Blei = 104. Man fällt die gelinde erwärmte Bleioxydauflösung in einer Porcellanschale mit überschüssigem chroms. Kali aus und digerirt in derselben Schale den auf einem Filtrum wohl ausgewaschenen Niederschlag mit der Eisenchlorürlösung (deren Gehalt an Eisenoxydul man vorher mit übermangans. Kali ermittelt hat) und überschüssiger Salzsäure. Mit der dunkelgrünen, filtrirten Lösung verfährt man in derselben Weise, wie bei der Titrirung des Kupfers (S. 737). Von anderen durch Chromsäure fällbaren Metalloxyden ist es nur das Wismuthoxyd, welches diese Methode durch seine Gegenwart nicht anwendbar macht. Blei.

Auf demselben indirecten Wege sucht Schwarz auch die Schwefelsäure durch Titrirung zu bestimmen. Vermischt man die Lösung eines schwefels. Salzes mit einer bekannten, überschüssigen Menge von salpeters. Bleioxyd, und versetzt dann das Filtrat mit einer Auflösung

(1) In der S. 737 angef. Abhandl.

Blei. von chroms. Kali, deren Chromsäuregehalt gerade hinreichend gewesen wäre, den ganzen Oxydgehalt des salpeters. Bleioxyds auszufällen, so bleibt (da durch die Schwefelsäure schon ein Theil des Bleioxyds entfernt ist) eine Quantität Chromsäure in Lösung, welche der vorhanden gewesenen Schwefelsäure genau äquivalent ist. Ermittelt man nun die Menge der Chromsäure mittelst titrirter Lösungen von Eisenchlorür und übermangans. Kali, so erfährt man durch Rechnung leicht die Menge der Schwefelsäure. Man hat zur Ausführung dieser Bestimmungsweise folgende titrirte Auflösungen nöthig: 1. Die Normaleisenlösung, 5,600 Grm. Fe im Liter oder 0,280 Grm. (= .1 Aeq.) in 50 C.C. 2. Die Normallösung des chroms. Kalis, 4,926 Grm. KO, 2 CrO_3 im Liter oder 0,2463 Grm. (= $^1/_6$ Aeq.) in 50 C.C. 3. Die Normalbleilösung, 11,056 Grm. PbO, NO_5 im Liter oder 0,5533 Grm. ($^1/_3$ Aeq.) in 50 C.C. Da 6 FeO + KO, 2 CrO_3 = Cr_2O_3 + 3 Fe_2O_3 und 2 (PbO, NO_5) + KO, 2 CrO_3 = 2 (PbO, CrO_3) + KO, 2 NO_5, so entspricht 1 Aeq. Fe $^1/_6$ Aeq. KO, 2 CrO_3, oder $^1/_3$ Aeq. PbO, NO_5, oder $^1/_3$ Aeq. Schwefelsäure = 0,1333 Grm. — Angenommen nun, dafs 50 C.C. der Normaleisenlösung zu ihrer Oxydation 17,3 C.C. einer Lösung von übermangans. Kali bedürfen, so sind von letzterer, nach partieller Oxydation der ersteren durch frei gebliebene Chromsäure, natürlich weniger erforderlich, oder die Differenz (A) der zuletzt gefundenen Zahl mit 17,3 ist äquivalent der freigebliebenen Chromsäure oder ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure: 17,3 : 17,3 — A = 0,1333 (SO_3) : x. — Bei der practischen Ausführung vermischt man die schwach mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des (weniger als 0,1333 Grm. SO_3 enthaltenden) schwefels. Salzes mit 50 C.C. Bleilösung, sodann nach dem Filtriren und Erwärmen mit 50 C.C. chroms. Kali; man filtrirt nun von neuem, wascht aus, und fügt endlich 50 C.C. der Eisenlösung nebst Salzsäure zu. Mittelst übermangans. Kali wird zuletzt das noch übrige Eisenoxydul ermittelt. — Da bei diesem Verfahren zwei Fil-

trationen und Auswaschungen nicht umgangen werden können, so ist — abgesehen von den Fehlerquellen — eine Zeitersparnifs im Vergleich mit der Gewichtsbestimmung wohl nicht erreicht.

Quecksilber. Zur Nachweisung sehr kleiner Mengen von Quecksilber bringt A. Morgan (1) die hierauf zu prüfende Verbindung in eine concentrirte Auflösung von Jodkalium, die sich auf einer blanken Kupferfläche befindet, wo sich, wenn Quecksilber zugegen ist und die Flüssigkeit nicht zu verdünnt war, sogleich ein silberglänzender Fleck zeigt. — Lassaigne (2) empfiehlt, zweifelhafte Spuren condensirten Quecksilberdampfs den Dämpfen von Jod auszusetzen, wo sich leicht erkennbares rothes Jodquecksilber erzeuge.

Wandesleben (3) hat eine Notiz über die quantitative Bestimmung des Quecksilbers publicirt. Er erhitzt die Substanz, wie es andere Chemiker schon vor ihm gethan, mit Aetzkalk oder Natronkalk, und sammelt die Quecksilberkugeln in einer vorgelegten Kugel. Gleichzeitig wird ein langsamer Strom von Wasserstoffgas durch die Röhre geleitet.

Prüfung des Wassers. Fehling (4) hat eine Reihe von Versuchen über die Clark'sche Methode (5), das Wasser auf seine Härte zu prüfen, anstellen lassen. Die Methode liefert brauchbare Resultate, wenn gewisse Vorsichtsmafsregeln in Betreff der Darstellung und Concentration der Seifenlösung und auch der Kalklösung eingehalten werden. Wir müssen hinsichtlich der Einzelnheiten auf die Abhandlung selbst verweisen.

Ultramarin. Zur Prüfung des Ultramarins hinsichtlich seiner Farbenstärke schlägt Bernheim (6) vor, gleiche Quantitäten der Ultramarinproben mit successiv zugefügter verdünnter Schwefelsäure zu schütteln, bis die Farbe ins Röthliche überge-

(1) Chem. Gaz. 1852, 158; J. pharm. [3] XXI, 299. — (2) J. chim. méd. [3] VIII, 490. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 358. — (4) Aus dem Gewerbeblatt f. Würtemberg 1852, 193 in Pharm. Centr. 1852, 518. — (5) Jahresber. f. 1850, 608. — (6) Aus dem Kunst- u. Gewerbeblatt für Baiern 1852, 88 in Pharm. Centr. 1852, 176; Chem. Gaz. 1852, 174.

gangen und keine blauen Punkte mehr bemerkbar sind. Aus der Menge der verbrauchten Schwefelsäure ergiebt sich ein Mafs für die färbende Kraft.

Opium. Robertson (1) hat gefunden, dafs die Merck'sche Probe auf Opium, die auf das Verhalten des Porphyroxins gegen Säuren gegründet ist, ebensowohl mit Erfolg anwendbar ist an dem in Wasser löslichen Theil des Opiums (dem gereinigten Opium), als an dem in Wasser unlöslichen. In beiden Fällen wurde die Masse unter Zusatz von etwas Aetzkali mit Aether geschüttelt, in den ätherischen Auszug wiederholt ein Papierstreifen eingetaucht, der vor jedem Eintauchen getrocknet war, derselbe sodann mit verdünnter Salzsäure befeuchtet und den Dämpfen von kochendem Wasser ausgesetzt, wo sogleich eine rothe Färbung auftrat.

Strychnin. J. Lefort (2) giebt an — mit Bezug auf den Vorschlag von L. Thompson (3) und Otto, das saure chroms. Kali und concentrirte Schwefelsäure als Reagens auf Strychnin zu benutzen — dafs er schon 1844 (*Revue scientif.* XVI, 355) gefunden habe, wie Strychnin violette oder rothe Färbungen gebe mit Jodsäure oder jods. Salzen und Schwefelsäure, Chromsäure oder chroms. Salzen und Schwefelsäure, schwefels. Manganoxyd, chloriger Säure, Chlorsäure oder chlors. Kali und Schwefelsäure.

Th. Graham und A. W. Hofmann (4) haben bei einer Reihe von Versuchen zur Nachweisung einer angeblichen Verfälschung des englischen bitteren Bieres (*Pale Ale*) mit Strychnin gefunden, dafs man diese giftige Base durch Thierkohle mit Leichtigkeit abscheiden könne. Eine halbe Gallone Bier, dem man absichtlich $1/2$ Gran Strychnin zugesetzt hatte, verlor beim Schütteln mit zwei Unzen Thierkohle und Stehenlassen über Nacht alle Bitterkeit,

(1) Aus Tydschrift v. wetenschappelyke Pharm. in J. pharm. [3] XXII, 190. — (2) J. pharm. [3] XXI, 172. — (3) Jahresber. f. 1850, 617. — (4) Pharm. J. Trans. XI, 504; Chem. Soc. Qu. J. V, 173; Edinb. Phil. J. LIII, 266; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 39; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 87; Dingl. pol. J. CXXV, 286.

und die abfiltrirte Kohle gab bei halbststündigem Kochen mit dem 4fachen Gewicht Weingeist das Strychnin an letzteren ab. Die weingeistige Lösung lieferte beim Verdunsten eine wässerige Flüssigkeit, die beim Schütteln mit Kali und dann mit Aether die Base an letzteren so rein abgab, dafs die Prüfung des Rückstandes auf Strychnin mit chroms. Kali und Schwefelsäure mit Erfolg vorgenommen werden konnte. Strychnin.

A. Delondre und O. Henry (1) geben eine Zusammenstellung der grofsentheils schon bekannten Mittel, die Verfälschungen des schwefels. Chinins zu erkennen. Das reine Salz soll sich mit alkalischer Reaction in kochendem Wasser lösen, bei 100° in 2 Stunden 12 pC. Wasser verlieren und sich in dem 60fachen Gewicht Alkohol von 21 Graden in der Kälte vollkommen auflösen. Einen Gehalt von 3 bis 3½ pC. schwefels. Cinchonin betrachten sie als natürlich und in der Darstellung liegend; eine gröfsere Beimischung aber als Verfälschung. Die von Delondre und Henry zur Erkennung des Cinchonins angegebenen Methoden sind theils schon im Jahresber. f. 1847 u. 1848, 988 besprochen, theils sind es bekannte Verfahrungsweisen. — Auch Riegel (2) hat zwei Aufsätze über die Bestimmung des Alkaloïdgehalts der Chinarinden und über Prüfung des Chinins geschrieben, welchen wir Nichts entnehmen können. Chinin und Chinarinden.

F. L. Winckler (3) digerirt die Chinarinden, zur Bestimmung ihres Gehalts, zuerst mit der 3fachen, dann mit der 1½fachen Menge 80procentigen Alkohols im Wasserbade, und schüttelt den Auszug mit Kalkhydrat und Thierkohle (von jedem etwa das halbe Gewicht der Rinde) bis zur Entfärbung der überstehenden Flüssigkeit. (Unächte, Chinovasäure- oder Paricin-haltige Rinden werden nur unvollständig entfärbt.) Von dem entfärbten Filtrat wird der Wein-

(1) J. pharm. [3] XXI, 281. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 162; Pharm. Centr. 1852, 508; ferner Jahrb. pr. Pharm. XXV, 340. — (3) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 129; im Ausz. Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 209.

Chinin und Chinarinden.

geist abdestillirt, der Rückstand mit verdünnter Schwefelsäure schwach angesäuert, erwärmt, filtrirt und mit Ammoniak gefällt. Die noch unreine Base wird gewogen. — Die Chinovasäure ist theils in dem durch Schwefelsäure entstandenen Niederschlage enthalten, theils an den Kalk gebunden, der mit dem weingeistigen Auszug digerirt wurde. Aus ersterem erhält man die Chinovasäure durch Behandeln mit Ammoniak und Fällen mit einer Säure; die Kalkverbindung wird getrocknet und mit kaltem Wasser ausgezogen; Salzsäure schlägt, dem Filtrat in geringem Ueberschufs zugesetzt, fast reine Chinovasäure nieder. Enthält eine Rinde kein oder nur wenig Alkaloïd und viel Chinovasäure, so behandelt man dieselbe zuerst mit verdünnter Kalkmilch und fällt aus dem Filtrat die Chinovasäure durch Salzsäure; den trockenen Kalkrückstand extrahirt man sodann, wie das Rindenpulver, mit Weingeist. — Rinden, welche Chinovasäure enthalten, geben, wenn ihr wässeriger Auszug mit schwefels. Kupferoxyd versetzt wird, zuerst eine schmutzig-grüne Färbung, dann einen ähnlich gefärbten, fein pulverigen Niederschlag. Mit chinovasäurefreien Rinden tritt diefs nicht ein.

Redtenbacher (1) hat eine aus Südamerika als *„Neu-Granadarinde“* in den Handel gebrachte neue Chinarinde auf ihren Gehalt an Chinin untersucht und — nach dem gewöhnlichen Verfahren — darin nur 0,4 pC. der Base gefunden. Er berechnet aus dem Preise der 3,7 pC. Chinin enthaltenden Calisayarinde und dem geringeren der Neu-Granadarinde, dafs in beiden das Procent Chinin um dieselbe Summe gekauft werde.

Guibourt (2) hat das von Liebig angegebene Verfahren zur Prüfung des schwefels. Chinins auf Cinchonin in der Weise modificirt, dafs er das Ammoniak vor dem Zusatz des Aethers durch Verdampfen entfernt. Er schüt-

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 40. — (2) J. pharm. [3] XXI, 47; J. pr. Chem. LV, 328.

telt 2,5 Grm. des Chininsalzes mit 15 Grm. Ammoniak, erwärmt das Gemisch im Wasserbad bis zur Verflüchtigung des Ammoniaks, und fügt dann 30 Grm. Aether zu, wo sich, wenn kein Cinchonin zugegen ist, zwei durchsichtige Flüssigkeitsschichten bilden. Chinin und Chinarinden.

Bussy und Guibourt (1) vergleichen in einem längeren Aufsatz die chemischen und physikalischen Verhältnisse des Chinins und Chinidins, zum Zwecke der leichteren Erkennung und Unterscheidung der beiden Basen oder ihrer Salze; sie finden, was indessen durch die Untersuchung von Leers (S. 533) schon festgestellt war, dafs beide Basen von einander verschieden sind.

C. Zimmer (2) giebt eine Methode an, das schwefels. Chinin auf Chinidin zu prüfen, welche wie die Prüfung auf Cinchonin auf der geringeren Löslichkeit des Chinidins in Aether beruht. — Man löst 10 Gran des zu untersuchenden Präparats in 10 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 15 Tropfen Wasser, fügt dann 60 Tropfen Aether und 20 Tropfen Ammoniak zu und schüttelt gut um. War das der Prüfung unterworfene Salz frei von Cinchonin und Chinidin, oder enthielt es von letzterem nicht über 10 pC., so hat sich alles vollständig gelöst; das Chinidin erkennt man sodann an seiner grofsen Neigung, aus der ätherischen Lösung zu krystallisiren. Nimmt man zu diesem Versuch schon mit Chinidin gesättigten Aether, so lassen sich noch geringere Mengen dieser Base nachweisen. — Die von Leers angegebene Unterscheidungsweise vgl. S. 534.

Maumené (3) hat gefunden, dafs verschiedene fette Oele mit concentrirter Schwefelsäure eine verschiedene Wärmemenge entwickeln, und dafs man, hiervon ausgehend, Fette Oele.

(1) J. pharm. [3] XXII, 401; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 205. — (2) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 209; N. Repert. Pharm. I, 142; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 437; Pharm. J. Trans. XI, 393; Chem. Gaz. 1852, 449. — (3) Compt. rend. XXXV, 572; J. pr. Chem. LVIII, 26; Pharm. Centr. 1852, 907.

Fette Oele. insbesondere trocknende von nicht trocknenden Oelen unterscheiden könne. Bringt man in ein gewöhnliches Probirglas 50 Grm. Oel, dessen Temperatur man mittelst eines eingetauchten Thermometers bestimmt, und giefst nun vorsichtig 10 C.C. gekochte Schwefelsäure (von 66° Baumé) hinzu, so steigt die Temperatur (wenn die des Oels und der Säure 25° war) auf 67°; also Zunahme um 42°. Die Mengung erfordert nur 2 Minuten und in 1 Minute hat die Temperatur ihr Maximum erreicht. — Stellt man denselben Versuch mit Repsöl an, so steigt das Thermometer (wenn Oel und Säure 26° zeigen) auf 100°,5; also Zunahme um 74°,5. Dabei entweicht — was beim Olivenöl nicht eintritt — unter Aufblähen viel schweflige Säure, wodurch die wirkliche Temperaturerhöhung von 86°,4 auf 74°,5 herabgedrückt wird. Da diese Temperaturerhöhungen constant sind, und — mit Ausnahme von Behen- und Talgöl — alle anderen Oele mehr Wärme entwickeln, als Olivenöl, so kann man schliefsen, dafs letzteres nicht rein sei, wenn die Temperatur mit 10 C.C. Schwefelsäure von 25° um mehr als 42° steigt.

Seife. Zur Bestimmung des Handelswerths der Seifen sind von Al. Müller (1) und von P. Bolley (2) Methoden mitgetheilt worden.

Müller löst 2 bis 3 Grm. Seife in einem tarirten Becherglas in 80 bis 100 C.C. Wasser durch Erwärmen im Wasserbade, und fügt nun nach und nach, aus einer Bürette, 3- bis 4mal mehr verdünnte Schwefelsäure von bestimmtem Gehalt zu, als zur Zersetzung der Seife nöthig ist. Nach der vollkommenen Abscheidung der Fettsäure läfst man erkalten, filtrirt durch ein befeuchtetes, vorher bei 100° getrocknetes und gewogenes Filtrum, und wäscht mit Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus. Das Filter sammt Fettsäure wird in einem gewogenen Be-

(1) J. pr. Chem. LVII, 451; Pharm. Centr. 1853, 255. — (2) Schweiz. Gewerbebl. 1852, 193; Dingl. pol. J. CXXV, 385; Chem. Gaz. 1853, 55. Pharm. J. Trans. XII, 446.

cherglase im Wasserbade getrocknet und gewogen, wo man sodann nach Abzug des Glases und Filters das Gewicht der Fettsäure erfährt. War der Seife Eisenoxyd zum Marmoriren zugesetzt, so äschert man das Filter ein und bestimmt den Rückstand. — Die saure, von der Fettsäure abgelaufene Flüssigkeit wird mit Lackmustinctur versetzt und bis zu eintretender Bläuung mit einer titrirten alkalischen Flüssigkeit (Zuckerkalk oder Natronlauge) versetzt, wo sich alsdann aus der Differenz der auf die anfänglich zugegossene Schwefelsäure berechneten und der sodann verbrauchten Menge Alkali der Gehalt der Seife an wirksamem Alkali berechnen läfst. Bei manchen Seifensorten (gerührten und cocosnufsölhaltigen) nimmt Müller die nach der Bestimmung des Alkali- und Fettsäuregehalts fehlenden Procente als Wasser in Rechnung; bei genaueren Bestimmungen ermittelt man, nach bekannten analytischen Methoden, in dem Glührückstand der (mit Natron) neutralisirten Flüssigkeit den Kochsalzgehalt. Seife.

Bolley zersetzt etwa 1 Grm. der Seife in einem kleinen Becherglas mit Aether und Essigsäure, wo sich schnell zwei Schichten bilden, deren obere ätherische die fette Säure (oder Harz), die untere wässerige das essigs. Alkali und die Salze der Seife enthält, während unlösliche Beimengungen je nach ihrer Beschaffenheit in verschiedener Form abgeschieden sind. Mittelst einer Pipette, von deren Form Bolley eine genaue Beschreibung und Abbildung giebt, werden die beiden Flüssigkeitsschichten genau von einander getrennt, die ätherische Lösung im tarirten Bechergläschen über dem Wasserbade verdunstet und die rückständige Fettsäure (oder Harz) gewogen. Ihre Quantität ist (bei 1 Grm. Seife) noch hinreichend, um mittelst eines kleinen Thermometers den Erstarrungspunkt des Fettes ermitteln zu können. Die wässerige Flüssigkeit wird (nachdem etwa ungelöst gebliebene Substanzen abfiltrirt und für sich bestimmt sind) in einem Platinschälchen zur Trockne verdunstet, geglüht und der Gehalt an

Alkali (Kochsalz und schwefels. Natron) nach bekannten analytischen Methoden ermittelt.

Bierprobe. J. J. Pohl (1) hat nachträgliche Bemerkungen über die von ihm beschriebene und im Jahresber. f. 1850, 611 kurz erwähnte thermo-aräometrische Bierprobe veröffentlicht. Er zeigt — sofern bei einer 12 pC. Alkohol enthaltenden Flüssigkeit der mittlere Verlust an Alkohol beim Bestimmen des Siedepunkts nur 0,067 pC. betrage — dafs seine Siedepunktsbestimmungen mit keinen andern, als den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern behaftet seien. In Betreff des bei dieser Bierprobe zur Ermittelung des Zuckers dienenden Aräometers giebt Pohl jetzt eine Beschreibung der Einrichtung desselben, um auch Flüssigkeiten, die mehr als 20 pC. Zucker enthalten, damit prüfen zu können, so wie Tabellen, aus welchen sich der Gehalt an $C_{12}H_{11}O_{11}$ ergiebt.

Steinheil (2) hat eine Beschreibung der an seinem Gehaltmesser der optischen Bierprobe vorgenommenen Aenderungen und Berichtigungen mitgetheilt.

Indigprobe. Fr. Penny (3) hat ein Verfahren zur Werthbestimmung des Indigs beschrieben, das sich auf die Entfärbung desselben durch saures chroms. Kali bei Gegenwart von Salzsäure gründet. Man zerreibt 10 Gran des zu prüfenden Indigs mit dem zwölffachen Gewicht rauchender Schwefelsäure und digerirt die Mischung, bei Abschlufs der Luft, 12 Stunden lang in einer Temperatur, die 25° nicht übersteigt. Nach völliger Auflösung, die durch Einbringen einiger Glassplitter und häufiges Umschütteln beschleunigt wird, giefst man die Flüssigkeit in eine Pinte Wasser, fügt 1½ Loth concentrirte Salzsäure zu, erwärmt gelinde, und titrirt nun mittelst einer Auflösung von saurem chroms. Kali (7½ Gran KO, 2 CrO_3 auf 100 Mafstheile Wasser

(1) Wien. Acad. Ber. VIII, 165. — (2) Wien. Acad. Ber. VIII, 170. — (3) Chem. Soc. Qu. J. V, 297; Edinb. Phil. J. LIV, 285; J. pr. Chem. LVIII, 314; Pharm. Centr. 1853, 329.

enthaltend), die man so lange zufügt, bis ein mit einem Glasstabe herausgenommener Tropfen auf Filtrirpapier einen hellbraunen oder ochergelben Fleck, ohne eine Spur von grün oder blau, hervorbringt. — Nach Fritzsche's Methode bereitetes Indigblau bedurfte auf 10 Gran genau $7\frac{1}{2}$ Gran saures chroms. Kali zur Entfärbung. Indigprobe.

K. Vierordt (1) hat ein Verfahren der quantitativen mikroscopischen und chemischen Analyse des Bluts beschrieben. Eine Kritik des Verfahrens gab C. Schmidt (2). Bemerkungen zur Blutanalyse hat Zimmermann (3) mitgetheilt. Blutanalyse.

Babo (4) beschrieb eine Vorrichtung, mittelst Anwendung der Centrifugalkraft syrupartige zähe Flüssigkeiten von ausgeschiedener fester Substanz abzufiltriren, und in einer Flüssigkeit suspendirte feste Substanz schneller sich absetzen zu lassen. — Warington (5) empfahl, bei der Sublimation den zu untersuchenden Körper in einer engeren Glasröhre zu erhitzen und das Sublimat in einer darübergeschobenen weiteren Röhre aufzusammeln, um Sublimat und Rückstand gesondert zu erhalten. — Batka (6) beschrieb Verbesserungen an den chemischen Weingeistlampen, Sonnenschein (7) Vorrichtungen zum Erhitzen mit Leuchtgas, H. Sainte-Claire Deville (8) tragbare Gebläsöfen, die eine so hohe Temperatur geben, dafs man darin Platin schmelzen und verflüchtigen könne. — Andrews (9) beschrieb einen Apparate.

(1) Arch. f. physiol. Heilkunde XI, 26. 47; Schmidt's Jahrb. d. ges. Medicin LXXIV, 3. — (2) Henle u. Pfeufer's Zeitschr. f. rationelle Medicin, neue Folge, II, 293. — (3) Arch. f. physiol. Heilkunde XI, 278; Schmidt's Jahrb. d. ges. Medicin LXXV, 145. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 301; Viertelsjahrsschr. pr. Pharm. II, 195. — (5) Chem. Soc. Qu. J. V, 141. — (6) Pogg. Ann. LXXXV, 565. — (7) J. pr. Chem. LV, 478. — (8) Compt. rend. XXXV, 796; Instit. 1852, 386; J. pr. Chem. LVIII, 319. — (9) Phil. Mag. [4] IV, 330; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 268; Pogg. Ann. LXXXVIII, 585.

Apparate. Aspirator, welcher im Wesentlichen die von Mohr (1) angegebene Einrichtung besitzt, wo aber das Heben des Gasometers regulirt wird, indem letzteres als das leichtere Gewicht einer Uhr aufgehängt wird. A. Pauli (2) beschrieb eine Verbesserung an der von Ettling (3) angegebenen Gaspipette. — F. A. Wolff (4) empfahl, zinnerne Kühlröhren in kupfernen Tonnen durch Anstreichen der letzteren an der inneren Fläche mit Zinkweifs-Oelfarbe vor dem Anfressen zu schützen.

Hinsichtlich des bei Regnault's Apparat zur Gasanalyse (5) angewendeten Princips, Volumveränderungen bei gasförmigen Körpern so zu bestimmen, dafs man das Gas durch Abänderung des auf ihm lastenden Drucks stets auf dasselbe Volum zurückführt und die Volume aus den Druckhöhen berechnet, — hat Maissiat (6) Prioritätsreclamationen gegen Regnault erhoben, welche der letztere (7) beantwortet hat. Die hierüber geführte Discussion verliert dadurch an Interesse, dafs (was in ihr nicht beachtet wird) Rudberg lange vor Regnault und vor Maissiat jenes Princip, bei seinen Untersuchungen über den Ausdehnungscoëfficienten der Luft, in Anwendung brachte.

Regenwasser. Barral hat das auf der Sternwarte zu Paris aufgefangene Regenwasser in regelmäfsigen Zwischenräumen untersucht, und die Menge mehrerer darin enthaltener Substanzen genauer zu bestimmen gesucht; die Resultate sind nur in sehr kurzen Auszügen bekannt geworden. Eine Mittheilung (8) enthält die Resultate für die Monate Juli

(1) Ann. Ch. Pharm. XLVII, 289. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 95; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. II, 93. — (3) Ann. Ch. Pharm. LIII, 141; Berzelius' Jahresber. XXVI, 288. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 374; Dingl. pol. J. CXXIII, 222; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 274. — (5) Jahresber. f. 1849, 561. — (6) Compt. rend. XXXIV, 947; XXXV, 31. — (7) Compt. rend. XXXIV, 968; XXXV, 34. — (8) Compt. rend. XXXIV, 288; Instit. 1852, 57; Arch. ph. nat. XIX, 311; Pogg. Ann. LXXXVI, 332.

bis December 1851, und wird etwas vervollständigt durch einen Bericht von Arago (1); eine andere Mittheilung (2) enthält die Resultate für Januar bis Juni 1852. Hiernach wären gefunden worden für 1 Cubikmeter Regenwasser in Grammen : Regenwasser.

	Stickstoff	Salpetersäure	Ammoniak	Chlor	Chlornatrium	Kalk	Im Ganzen
1851 Juli	4,67	6,01	3,77	3,88	?	9,02	24,80
August	9,44	20,20	4,42	2,89	?	8,68	38,31
September	11,95	36,33	3,04	2,39	?	7,16	51,04
October	4,46	5,82	1,08	1,84	?	2,43	13,29
November	4,64	9,99	2,50	2,64	?	4,26	21,51
December	15,01	36,21	6,85	0,00	?	7,36	52,54
1852 Januar	3,90	7,64	2,53	1,61	2,64	?	?
Februar	11,13	11,77	9,65	4,62	7,61	?	?
März	2,92	6,86	1,47	2,11	3,58	?	?
April	3,68	3,57	3,53	2,18	3,60	?	?
Mai	2,54	5,57	1,14	1,15	1,90	?	?
Juni	2,01	1,84	1,84	1,37	2,26	?	?

Magnesia im Mittel der Versuche Juli bis December 1851 2,12 Grm. — Jod fand Barral nur in dem Regenwasser vom Juni, und in sehr kleiner Menge. E. Marchand (3) beharrt bei der Behauptung, daſs das Regen- und Schneewasser im Allgemeinen merkliche Spuren von Jod- und Bromverbindungen enthalte. Daſs Macadam im Regenwasser kein Jod fand, wurde S. 344 erwähnt.

Bineau (4) fand in Regenwasser, welches zu Lyon gesammelt wurde, im Januar und der ersten Hälfte des Februars 28 und 31, in der zweiten Hälfte des Februars 1852 18 Milliontheile Ammoniak, aber keine Spur Salpetersäure; namentlich das bei schwachem Regen fallende Wasser war reich an Ammoniak, das aus Schnee erhaltene Wasser hingegen arm daran.

(1) Compt. rend. XXXIV, 824; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 539. — (2) Compt. rend. XXXV, 427; Pharm. Centr. 1852, 844. — (3) Compt. rend. XXXIV, 55. — (4) Compt. rend. XXXIV, 357; Instit. 1852, 73; Arch. ph. nat. XIX, 313; J. pr. Chem. LV, 476; Pharm. Centr. 1852, 265. Barral's Bemerkungen über die Differenzen zwischen seinen und Bineau's Resultaten Instit. 1852, 116.

Regenwasser.

Chatin (1) giebt an, das Regenwasser sei noch in Paris reicher an Chlormetallen, als das Seinewasser, wenn der Wind vom Meere her wehe; schwefels. Salze seien im Regenwasser in erheblicher, Kalk- und Natronsalze in merklicher Menge enthalten. Im Regenwasser finde sich auch eine organische Substanz (bis zu 50 Milligrm. im Liter), die ihrer Zusammensetzung nach als eine Mischung von ulmins. Ammoniak und Ulminsäure betrachtet werden könne. — E. Marchand (2) giebt an, im Schneewasser (A) und Regenwasser (B), welche im März und April zu Fécamp gesammelt worden seien, für 1 Kilogrm. gefunden zu haben (die Zahlen bedeuten Gramme):

	Chlornatrium	2f. kohlens. Ammoniak	Salpeters. Ammoniak	Schwefels. Natron	Schwefels. Kalk	Organ. Substanz	Reines Wasser
A	0,01704	0,00129	0,00145	0,01563	0,00088	0,02385	999,93988
B	0,01143	0,00174	0,00189	0,01007	0,00087	0,02486	999,94914

nebst Spuren von Chlormagnesium, Jod- und Brom-Alkalimetallen und schwefels. Magnesia in beiden Wassern, und von Chlorkalium und Schwefelwasserstoff im Regenwasser. — Ueber den Gehalt des Regenwassers an Chlornatrium und anderen festen Bestandtheilen hat auch Meyrac (3) Mittheilungen gemacht.

Meerwasser.

Mulder (4) hat in Untersuchungen über die festen Bestandtheile des Meerwassers die Ansicht dargelegt, dafs diese unter sich immer nahezu in demselben Verhältnisse stehen. Nach Bestimmungen von Mulder, Gunning und Vlaanderen sind in 100 Theilen der wasserfreien Salze aus dem Meerwasser von Scheveningen enthalten:

NaCl	MgCl	MgO, SO_3	CaO, SO_3	KCl	MgBr	CaO, CO_2	SiO_3	NH_3
78,5	9,4	6,4	4,4	1,0	0,17	0,04	0,009	0,013

Nach einer Analyse von Trapp, welche Eichwald (5) mittheilt, liefsen 100 des bei Hapsal in Esthland aus der Ostsee geschöpften Wassers 1,825 bei 100° getrockneten Rückstand, welcher enthielt:

(1) Compt. rend. XXXIV, 409; Instit. 1852, 82. — (2) Instit. 1852, 116. — (3) Compt. rend. XXXIV, 714; Pogg. Ann. LXXXVI, 333. — (4) Scheikundige Onderzoekingen VI, 1; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 499. — (5) Bulletin de la société des naturalistes de Moscou, 1852, Nr. 2, 422.

Schwefels.	Kali	0,5 pC.		Chlornatrium	90,2
„	Natron	1,8		Chlormagnesium	1,4
„	Kalk	2,2		Chlorcalcium	1,3
„	Magnesia	2,1		Kieselerde	0,5
„	Thonerde	0,05		Summe	99,65
„	Eisenoxydul	0,1			

Ueber den Jodgehalt des zur Nahrung dienenden Wassers und seinen Einflufs auf die Gesundheitsverhältnisse vgl. S. 342 f. Trinkwasser im Allgemeinen.

Nach E. Marchand (1) enthalten die natürlich vorkommenden Wasser in der Regel Jod und Brom, auch Lithion; auch er betrachtet das Fehlen des Jods und Broms im Wasser, nicht aber die Anwesenheit der kohlens. Magnesia, als die Ursache des Vorkommens von Kropf und Kretinismus (2); alles Flufs- und Brunnenwasser enthalte auch salpeters. Salze. — Ueber die in Paris, London und Turin zur Nahrung dienenden Wasser, namentlich ihren Jodgehalt, hat Chatin (3) Mittheilungen gemacht.

Fresenius (4) untersuchte das wärmste Mineralwasser zu *Schlangenbad* (A), in welchem er auch zweifelhafte Spuren von kohlens. Lithion und höchst geringe von bors. Natron und Fluorcalcium fand; Philippi (5) das Wasser des Faulbrunnens zu *Wiesbaden* (B), in welchem er auch Spuren von kohlens. Baryt, Strontian, Brom- und Jodmagnesium, Chlorlithium, kohlens. Manganoxydul, Fluorcalcium (?), salpeters. Salz und Schwefelwasserstoff fand. Furch (6) untersuchte das Mineralwasser oberhalb *Beinstein* in Württemberg (C). Diese Analysen geben den Gehalt an festen Bestandtheilen und an freier Kohlensäure Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

(1) Compt. rend. XXXIV, 54. 178; J. pharm. [3] XXI, 94; J. pr. Chem. LV, 381 (vgl. Jahresber. f. 1850, 269). Bericht von Boullay J. pharm. [3] XXII, 378. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 789; f. 1850, 622. 626; f. 1851, 320; f. 1852, 342 f. — (3) Compt. rend. XXXV, 46 (auch Pharm. Centr. 1852, 742) u. 127. — (4) Chem. Unters. d. Mineralwasser d. Herzogth. Nassau III; Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 252; Pharm. Centr. 1853, 45. — (5) Aus d. Jahrbüchern d. Vereins f. Naturk. in Nassau, 8. Hft., 1852, 90 in Pharm. Centr. 1853, 12. — (6) Württemb. naturw. Jahreshefte, 1851, 181.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Deutsche.

(worunter auch die zur Bildung zweifach-saurer Salze einbegriffen ist) in Gewichtstheilen für 1000 Th. Wasser. — Du Mênil's (1) Analyse des Schwefelwassers zu *Seebruch* in der Nähe von Vlotho (D) giebt den Gehalt der festen Bestandtheile (in Gran?), an Gasen in Cubikzollen für 3 Pfund des Wassers; es seien darin auch Spuren von Ammoniak und Jodnatrium enthalten.

	A	B	C	D
Spec. Gew.	1,000234	1,00402	1,00343	1,006
Temperatur der Quelle	30°,5	13°,75	17°	16°
Chlornatrium	0,237757	3,405864	1,3175	—
Chlorkalium	0,005844	0,090019	—	—
Chlorammonium	—	0,013876	—	—
Chlorcalcium	—	0,291360	—	—
Chlormagnesium	—	0,106867	—	1,185
Schwefels. Kali	0,011868	—	0,0900	3,185
" Natron	—	—	0,1929	—
" Kalk	—	0,108120	0,8543	8,809
" Magnesia	—	—	0,4493	1,333
Kohlens. Natron	0,010290	—	—	—
" Magnesia	0,006215	0,008147	—	0,059
" Kalk	0,032667	0,236598	0,6236	4,029
" Eisenoxydul	—	0,000809	0,0080	—
Phosphors. Natron	0,000620	—	—	—
" Kalk	—	Spur	—	0,060
Thonerde	Spur	Spur	—	} 0,500
Kieselsäure	0,032623	0,054258	0,0100	
Organ. Substanz	—	—	—	0,213
Summe dieser Bestandtheile	0,337884	4,315426	3,5456	19,373
Freie Kohlensäure	0,086981	0,855095	0,5595	4,25
Schwefelwasserstoff	—	—	—	5,23

Wackenroder (2) theilte mit die von Loetze ausgeführte Analyse des Mineralwassers zu *Frankenhausen* in Thüringen (A); ferner (3) von Elssig ausgeführte Analysen des Mineralwassers von *Ruhla* am Thüringer Wald und zwar des Mühlbrunnens (B), der Trinkquelle (C) und von Schenk's Quelle (D), untersuchte auch mehrere andere der dortigen Quellen qualitativ; ferner (4)

(1) Arch. Pharm. [2] LXIX, 1; Pharm. Centr. 1852, 229. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXI, 150. — (3) Arch. Pharm. [2] LXIX, 257; Pharm. Centr. 1852, 289. — (4) Arch. Pharm. [2] LXXII, 3; Pharm. Centr. 1852, 826.

von Loetze ausgeführte Analysen der Bittersalzquelle bei *Jena* und zwar des im Januar 1852 geschöpften (E) und des im Mai 1852 geschöpften (F) Wassers. Wackenroder und E. Reichardt (1) untersuchten das Mineralwasser von *Schandau* in Sachsen (G). L. F. Bley (2) veröffentlichte eine von Dünhaupt ausgeführte Analyse des Mineralwassers von *Welbsleben* am Unterharz (H). Für 1000 Theile Wasser wurden (sämmtliche Bestandtheile, auch die Kohlensäure, in Gewichtstheilen ausgedrückt) gefunden :

Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Deutsche.

	A	B	C	D	E	F	G	H
Spec. Gew.	1,010	?	?	?	?	?	?	1,005
Temperatur der Quelle	?	?	?	?	11°,5	18°	?	10°
Chlornatrium	12,295	0,0058	—	0,0433	0,0124	0,0124	0,00786	0,98
Chlorkalium	0,027	—	—	—	0,0056	0,0042		0,22
Chlorcalcium	0,696	0,0073	—	—	—	—	—	—
Chlormagnesium	0,615	0,0040	0,0023	0,0063	—	—	—	—
Bromnatrium	Spur	—	—	—	—	—	—	—
Schwefels. Kali	—	—	—	—	—	—	0,00431	—
„ Kalk	2,937	0,0064	0,0136	0,0085	1,8752	1,7039	0,01087	1,69
„ Natron	—	—	0,0018	0,0154	—	—	—	0,18
„ Magnesia	—	—	0,0050	—	0,1627	0,2065	—	0,09
2 f. kohlens. Kalk	0,399	0,0579	0,0482	0,0314	0,0395	0,0611	0,24913	0,30
„ „ Magnesia	0,210	0,0190	0,0022	0,0389	0,1837	0,2239	0,00832	0,01
„ „ Eisenoxydul	0,025	0,0066	0,0010	0,0033	—	—	0,00728	—
Kohlens. Natron	—	—	—	—	—	—	—	0,06
Salpeters. Magnesia	—	—	—	—	0,0167	0,0141	—	—
Kieselerde	0,041	—	—	—	—	—	0,01391	—
Organische Substanz	—	0,0029	0,0023	0,0050	0,0095	0,0078	0,00331	Spur
Summe dieser Bestandtheile	17,244	0,1099	0,0764	0,1521	2,3053	2,2339	0,30499	3,53
Abdampfrückstand, direct bestimmt	18,879	0,109	0,080	0,174	2,446	2,326	?	?
Freie Kohlensäure	0,131	—	—	—	0,0428	0,0356	—	0,54

In 16 Unzen des Mineralwassers des *Mitterbades* bei Meran fand Wittstein (3), aufser Spuren von Magnesia, Natron und Chlor, 1,058 Gran Eisenoxydul, 1,047 Kalk, 3,995 Schwefelsäure, 0,100 Phosphorsäure, 0,500 Kieselsäure (Summe der festen Bestandtheile 6,700 Gran) und 0,320 Gran freie Kohlensäure. — Ueber das Vorkommen

(1) Arch. Pharm. [2] LXXI, 22; Pharm. Centr. 1852, 616. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 257; Pharm. Centr. 1852, 588. — (3) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 47.

Brunnen-Quell- und Flufswasser. Deutsche.

von Borsäure in den Mineralwassern zu *Wiesbaden* und zu *Aachen* vgl. S. 328.

Bei der Untersuchung des bei 100° getrockneten Ockers einer Mineralquelle zu *Röhme* (*Rehme*?) in Westphalen erhielt E. Adler (1) 5,28 pC. Chlornatrium, 2,80 Kalk, 62,91 Eisenoxyd, 0,50 Thonerde, 0,20 arsenige Säure, 1,37 Schwefelsäure, 1,68 Kohlensäure und Verlust, 21,26 Hydratwasser, 2,00 in Kali lösliche Kieselsäure, 2,00 Rückstand; er fand darin kein Zinn, kein Antimon. — Analysen der Sinter aus der Soolenleitung zu *Nauheim* vgl. im Bericht über chemische Geologie.

Englische.

In 1 Gallone des Wassers, welches die *Winchester* Water-works Company liefert, fanden Th. J. und W. Herapath (2) 0,240 Grains Chlormagnesium, 0,080 Chlorcalcium, 5,296 Chlornatrium, 0,512 schwefels. Magnesia, 1,440 schwefels. Kalk, 0,240 schwefels. Natron, eine Spur kohlens. Alkalien, 11,200 kohlens. Kalk, geringe Spuren von phosphors. Kalk, Spuren von Kieselsäure und 0,352 organische Substanz (im Ganzen 19,360 Grains feste Bestandtheile). Die Härte des Wassers war 12,5 bis 13°, nach dem Kochen aber nur 1°,5. — Ueber das Vorkommen von Strontian im Brunnenwasser zu *Bristol* vgl. S. 361.

Französische.

Blondeau (3) giebt an, in dem incrustirenden Wasser (in 1000 Grm.?) von *Salles-la-Source* (Dep. d. Aveyron) seien enthalten 0,0401 Grm. caustischer Kalk, 0,0138 caustische Magnesia, 0,0017 Kieselsäure, 0,0016 Thonerde, 0,0023 Chlornatrium, 0,0054 Chlorcalcium, 0,0031 Chlormagnesium, 0,0034 schwefels. Magnesia, zusammen 0,0714 Grm. — Ueber den Einflufs der Mineralwasser zu *Bagnères-de-Luchon* auf die Zusammensetzung der Luft in den Badelocalen hat Filhol (4) Untersuchungen angestellt; er fand den Sauerstoffgehalt dieser Luft bis auf 19,2 pC. verringert, den Schwefelwasserstoffgehalt aber 1 bis 1,7 C.C.

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 216. — (2) Chem. Gaz. 1852, 212; Pharm. Centr. 1853, 45. — (3) Compt. rend. XXXV, 147; Instit. 1852, 238; J. pr. Chem. LVII, 244. — (4) Compt. rend. XXXIV, 679.

in 100 Liter Luft betragend. — Mazade's Angaben über das Vorkommen von Kobalt und Nickel im Mineralwasser von *Nérac* (Dep. d. Ardèche) vgl. S. 401; er will später (1) darin auch Titan und Zirkonium gefunden haben. Brunnen-, Quell- und Flufswasser. Französische.

J. Lefort (2) untersuchte das Mineralwasser zu *Jenzat* (Dep. d. Allier) und zwar die als rechts (A), links (B) und in der Mitte (C) benannte Quelle, in denen er auch Spuren von Brom- und Jodverbindungen, arsens. Kalk und stickstoffhaltiger organischer Substanz fand (die unten angegebenen Zahlen scheinen sich auf 1000 Grm. Wasser zu beziehen; die angegebenen Mengen freier Gase sind im Original als Cubikcentimeter ausdrückend bezeichnet). O. Henry (3) untersuchte (D) das Mineralwasser zu *Saint-Honoré* (Dep. d. Nièvre), in welchem er auch Spuren einer Jodverbindung, von Lithion und Mangan fand (das entweichende Gas besteht gröfstentheils aus Kohlensäure und Stickstoff, sehr wenig Sauerstoff und Schwefelwasserstoff); in 1000 Theilen seien enthalten :

	A	B	C	D
Temperatur der Quelle	26°	26°	26°	31°
2f. kohlens. Natron	0,585	0,601	0,603	0,040
" " Kali	—	—	—	
" " Kalk	0,125	0,147	0,134	0,098
" " Magnesia	0,044	0,027	0,028	
" " Eisenoxydul	Spur	0,007	0,006	—
Schwefels. Natron	0,411	0,371	0,385	0,132
" Kali	0,049	0,098	0,098	—
" Kalk	—	—	—	0,082
Schwefel-Alkalimetall	—	—	—	0,003
Chlornatrium	0,229	0,291	0,277	0,800
Chlorkalium	0,117	0,059	0,063	0,005
Kieselerde	0,041	0,030	0,025	—
Thonerde	0,009	0,008	0,005	—
Kiesels. Kali	—	—	—	0,034
" Natron	—	—	—	
" Thonerde	—	—	—	0,023
Eisenoxyd mit organ. Substanz	—	—	—	0,007
Summe der festen Bestandtheile	1,650	1,634	1,622	0,674
Freie Kohlensäure	0,012	0,032	0,030	⅟₃ Vol.
Stickstoff	0,004	0,003	0,003	unbest.
Sauerstoff	0,002	0,001	0,002	unbest.
Schwefelwasserstoff	—	—	—	0,70cc

(1) Compt. rend. XXXIV, 952. — (2) J. pharm. [3] XXI, 340. — (3) J. pharm. [3] XXI, 401.

Brunnen-, Quell- und Flusswasser. Amerikanische.

Genth (1) fand in dem Mineralwasser von *Bristol* im Staat Philadelphia (Temperatur der Quelle 11°; spec. Gew. des Wassers 1,00506) für 10000 Theile :

Phosphors. Eisenoxydul ($3 FeO, PO_5$)	0,2073		Schwefels. Kalk	0,0167
Zweifach-kohlens. Eisenoxydul	0,3915		Chlornatrium	0,0726
„ „ Manganoxydul	0,0069		Thonerde	Spur
„ „ Magnesia	0,0643		Kieselerde	0,1133
„ „ Kalk	0,1483		Schwefelwasserstoff	Spur
„ „ Natron	0,0195		Quellsäure u. dergl.	0,1207
„ „ Kali	0,0450		Freie Kohlensäure	0,4416
„ „ Ammoniak	Spur		Summe	1,6427

Asiatische.

Boutron-Charlard und O. Henry (2) untersuchten das Wasser des *Jordans* (A), 2 bis 3 Wegstunden von seiner Mündung geschöpft, und auch (B) das *Wasser des todten Meeres* (3). Sie fanden in 1000 Theilen Wasser :

	A	B
Spec. Gew.	1,00084	1,09916
Chlornatrium	0,525	110,08
Chlorkalium	Spur	1,66
Chlormagnesium	0,250	16,96
Chlorcalcium	—	6,80
Schwefels. Natron, „ Magnesia	0,075	2,33
„ Kalk	—	2,33
Kohlens. Erden	0,152	9,53
Kieselerde, Organische Substanz	0,050	2,00
Bromverbindungen, salpeters. Salz, Eisenoxyd	—	Spur
Summe der festen Bestandtheile	1,052	149,81

Landerer (4) machte Mittheilungen über die Mineralwasser von *Mitylene*.

(1) Keller und Tiedemann's Nordamer. Monatsber. f. Natur- u. Heilk. 1852, Juni, 246; Pharm. Centr. 1852, 588. — (2) J. pharm. [3] XXI, 161; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 57. — (3) Frühere Untersuchungen desselben vgl. Jahresber. f. 1849, 612. — (4) J. pharm. [3] XXI, 215.

Technische Chemie.

Metalle und Legirungen. Wasserdampf als metallurgisches Agens.

Cumenge (1) stellte Beobachtungen an über die Anwendbarkeit des Wasserdampfs als metallurgisches Agens bei der Verhüttung von Erzen, welche das Metall als Schwefelverbindung enthalten. Er kam zu folgenden Resultaten. Enthalten die Erze neben dem Schwefel noch Arsen und Antimon, so lassen sich diese durch Rösten unter Einflufs des Wasserdampfs vollständig entfernen (was bei der gewöhnlichen Röstung bekanntlich wegen Bildung von Antimon- und Arsensäure nicht gelingt), sofern nur hinreichend Schwefel vorhanden ist. — Ein Kupfererz von Mouzaïa in Algier, welches nahezu 30 pC. Arsen und Antimon enthielt, mit Zuschlag von 25 pC. Kupferkies in Flammöfen mit Wasserdampf bei einer mäfsigen Rothglühhitze geröstet, gab nach der Operation nur noch eine (auf 0,01 pC. geschätzte) Spur jener Metalle. Die mit dem überschüssigen Wasserdampf entweichenden Producte wechseln, wie ein Versuch im Kleinen lehrte, nach dem Hitzgrad und der Dauer der Operation; es fanden sich unter diesen Producten stets Schwefelwasserstoff und eine gelbrothe, aus Arsen, Antimon und Schwefel bestehende Substanz, oft auch schweflige Säure und zuweilen Antimon- und Arsen-

(1) Ann. min. [5] I, 425; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 254.

Wasserdampf als metallurgisches Agens.

wasserstoff. Der Röstprocefs kann ohne Schwierigkeit so geleitet werden, dafs nach Entfernung der flüchtigen Metalle noch hinreichend Schwefel zur Bildung des Steins bleibt. — Auch der englische Procefs der Kupferverhüttung liefse sich, wie Cumenge glaubt, durch die Anwendung des Wasserdampfs sehr vereinfachen und ein reineres Metall gewinnen, wozu eine blofse Modification der bestehenden Einrichtung genüge. — Bei der Röstung der Zinkblende mit Wasserdampf bilde sich lediglich Zinkoxyd, aber keine Spur von schwefels. Zinkoxyd. — Bei einem Röstversuch mit Erzen, die neben flüchtigen Metallen Silber enthielten, gelang es durch Mithülfe des Wasserdampfs, Arsen und Antimon ohne Rückhalt und ohne Verlust an Silber auszutreiben; dabei verbleibe das Silber, nicht aber die anderen Metalle, regulinisch in dem Röstproduct und man könne es mithin aus diesem durch unmittelbare Amalgamation mit Quecksilber ausziehen. — Schliefslich stellt Cumenge auch für die Behandlung der Nickelspeise durch Rösten mit Wasserdampf einen guten Erfolg in Aussicht.

Eisen. Eisenerze.

In einem ungerösteten Spatheisenstein (*a*) von Neuburg fand Pollak (1), in einem gerösteten von da (*b*) Ferstl (2) und in Raseneisenstein (*c*) H. L. Buff (2):

	a.	*b.*	*c.*
Eisenoxyd	—	42,1	65,44
Manganoxyd	—	—	7,02
Kohlens. Eisenoxydul	84,6	6,7	—
„ Manganoxydul	4,3	6,5	—
„ Kalk	2,8	34,9	—
„ Magnesia	7,7	7,9	—
Kieselerde	2,4	2,0	9,22
Phosphorsäure	—	—	3,31
Wasser	—	—	15,02
	101,8	100,1	100,01

Ueber den Eisengehalt verschiedener Eisenerze aus der Gegend von Fünfkirchen vgl. Jahrbuch der k. k. geolog.

(1) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 1, 157. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 376; Pharm. Centr. 1853, 192.

Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 4, S. 116, und eines solchen aus der Gegend von Lunz vgl. daselbst S. 117.

Roheisen. Wootzstahl.

Ueber die S. 675 des vorigen Jahresberichts besprochene Methode von M. Levi und E. Schmidt, gebrannten Kalk als Zuschlag zum Verschmelzen der Eisenerze anzuwenden, ist nun ausführlichere Mittheilung erschienen (1).

Ein aus dem Erz (*c*) S. 760 auf Friedrich-Wilhelmshütte zu Gravenhorst in Westphalen mit Holzkohle erblasenes, hartes, fast weifses Roheisen (*a*) fand H. L. Buff (2), eine, Spuren von Kalk, Magnesia und Nickel (oder Kobalt) enthaltende Probe von Wootzstahl (*b*) indischer Fabrikation, im Mittel zweier Analysen, T. H. Henry (3) zusammengesetzt aus :

	a.	*b*.
Gebundenem Kohlenstoff (4)	1,25	1,336
Freiem „	1,42	0,312
Silicium	0,61	0,043
Schwefel	—	0,175
Phosphor	0,56	Spur
Stickstoff	0,26	
Arsen	—	0,036
Mangan	1,41	Spur
Eisen	94,49	98,097
	100,00	99,999

Verminderung des Schwefels im Eisen.

Calvert (5) glaubt in dem Kochsalz ein geeignetes Mittel zur Verhinderung des schädlichen Einflusses des Schwefels, sowohl der Erze als des Brennstoffs, auf das Eisen gefunden zu haben. Das Zweifach-Schwefeleisen zerfalle in der Hitze, wie bekannt, zunächst in Schwefel, der

(1) Zeitschrift des östreichischen Ingenieur-Vereins 1852, 145; Pharm. Centr. 1852, 801; Chem. Gaz. 1853, 76. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 376; Pharm. Centr. 1853, 192. — (3) Phil. Mag. [4] IV, 42; J. pr. Chem. LVII, 236; Dingl. pol. J. CXXVI, 367; Pharm. Centr. 1853, 106. — (4) Im Original findet sich angegeben „1,25 Graphit" und „1,42 freie Kohle". — (5) Compt. rend. XXXV, 433; Instit. 1852, 310; J. pr. Chem. LVIII, 45; Dingl. pol. J. CXXVI, 112; Pharm. Centr. 1852, 878.

Verminderung des Schwefels im Eisen.

verbrenne, und in Einfach-Schwefeleisen; dieses verwandle sich bei Gegenwart von Kochsalz und Wasserdampf bei hohen Wärmegraden in Eisenoxyd, indem sich Salzsäure verflüchtige und der Rest des Schwefels mit dem Natrium in die Schlacke, also nicht in das Eisen gehe. Eine Probe Roheisen mit Kochsalzzusatz erblasen enthielt nur 0,1 pC. Schwefel, eine Gegenprobe ohne diesen Zusatz, aber unter sonst gleichen Umständen erblasen, 0,6 pC. Schwefel. Bei der Prüfung auf die relative Festigkeit brachen Stäbe von 1 Quadratzoll Querschnitt des reineren Eisens unter dem Druck von 550 Pfd. engl., des schwefelhaltigeren von 477 Pfd. im Mittel. Versuche über den Einflufs seiner Methode auf die Qualität des Stabeisens hat Calvert in Aussicht gestellt. — Chenot (1) reclamirt die Priorität dieses Verfahrens.

Ueber die Anwendung der Braunkohlen zur Eisenproduction giebt Grandjean (2) auf Beobachtungen gestützte Anweisung.

Hohofenschlacken.

Mrázek (3) theilt die Analysen von 5 Hohofenschlacken mit, nämlich : von Eisenerz (*a*), von Hieflau (*b*) und von Neuberg, letztere bei einer Beschickung ohne Kalkzuschlag (*c*), bei einer Beschickung mit 8 pC. (*d*) und einer Beschickung mit 12 pC. Kalkzuschlag (*e*). Er fand :

	a.	b.	c.	d.	e.
Kieselerde	40,6	41,8	49,4	44,4	50,8
Kalk	11,9	18,5	14,5	22,3	20,4
Magnesia	2,4	3,8	15,0	8,4	8,5
Manganoxydul	8,9	7,9 }	9,1	12,0	17,6
Eisenoxydul	25,6	17,8 }			
Thonerde	9,8	9,6	9,0	10.9	3,3
	99,2	99,4	97,0	98,0	100,6

Es verhält sich der Sauerstoff der Basen zusammengenommen zu dem der Kieselerde in (*a*) wie 1 : 1,27, in (*b*) wie 1 : 1,28, in (*c*) wie 1 : 1,57, in (*d*) wie 1 : 1,32, in (*e*) wie 1 : 1,79.

(1) Compt. rend. XXXV, 521; Pharm. Centr. 1852, 878. — (2) Dingl. pol. J. CXXIII, 43. — (3) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 1, 156 f.

Ueber den Unterschied von Roheisen, Stahl und Stabeisen vgl. S. 397 dieses Jahresberichts.

Kupfergewinnung auf nassem Wege;

Nach G. Barruel (1) soll sich das Kupfer aus seinen Erzen, welcher Art diese auch sein mögen, ohne vorhergegangene Röstung auf nassem Wege ausziehen lassen. Man soll zu dem Ende durch das feingepulverte, mit verdünntem Ammoniak angerührte Erz einen Luftstrom treiben. Das Kupfer löse sich vollständig auf und verbleibe nach dem Abdestilliren der ammoniakalischen Flüssigkeit als Kupferoxyd in schwarzen, glimmerartigen Blättchen. Nach den von ihm angestellten und sehr günstig ausgefallenen Versuchen habe sich das Verhältnifs von 1 Aeq. Ammoniak auf 1 Aeq. Kupfer und von 833 Liter Luft auf 1 Kilogrm. Kupfer im Erz als das beste herausgestellt. Mit dem Luftstrom werde so viel Ammoniak fortgeführt, dafs eine Vorrichtung angebracht sein müsse, um es wieder zu gewinnen.

in Flammöfen.

Nach einer von A. Parkes (2) angegebenen Modification des englischen Verfahrens der Kupfergewinnung in Flammöfen werden die Erze anfangs wie gewöhnlich behandelt, das Product aber, sobald es in dem Stadium des ersten (*white metal*) oder zweiten Concentrationssteins (*regulus*) angelangt ist, mit Zusatz von metallischem Eisen verschmolzen. Es entsteht so Schwarzkupfer, welches dem Gahrmachen unterworfen wird. — Ein anderer Theil des Verfahrens bezieht sich auf das Gahrmachen. Ist das Schwarzkupfer zu diesem Zweck in den betreffenden Flammofen eingesetzt, so soll ihm die Heerdgahre durch einen Zusatz von Zink und Erhitzen bis zur Verflüchtigung des letzteren gegeben werden. Schwarzkupfer, welches nicht auf obige Weise gewonnen ist, könne durch Zusatz von metallischem Eisen und Durcharbeiten, um dasselbe zu oxydiren, heerd-

(1) Compt. rend. XXXV, 18; Instit. 1852, 215; J. pr. Chem. LVII, 122; Pharm. Centr. 1852, 712; aus Monit. industr. 1852, Nr. 1674 in Dingl. pol. J. CXXV, 115. — (2) Chem. Gaz. 1852, 218; aus London J. of Arts 1852, 284 in Dingl. pol. J. CXXV, 448. Ueber den früher von Parkes angegebenen Procefs vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1020.

Kupfergewinnung in Flammöfen.

gahr gemacht werden. In beiden Fällen sei das heerdgahre Kupfer auf die bekannte Weise in hammergahres zu verwandeln.

J. Napier (1) giebt eine ausführliche Darstellung der Verhüttung der schwefelhaltigen Kupfererze in Flammöfen; er verbreitet sich darin über die Erze selbst, über das Probiren derselben, über die Oefen und deren Einrichtung, über den Röst- und Schmelzprocefs, über Gahrmachen des Kupfers und über die Beschaffenheit der bei den verschiedenen Processen fallenden Producte.

Galvanische Kupferplatten.

Zur Darstellung galvanographischer Platten für Galvanographie giebt F. v. Kobell (2) ausführliche Anleitung, worin er auf die wichtigsten zu beobachtenden Vorsichtsmafsregeln aufmerksam macht.

Quecksilbergewinnung.

Die Gewinnung von Quecksilber aus Fahlerzen zu Altwasser in Ungarn, durch Rösten derselben und Auswaschen des in die oberen Erzschichten sublimirenden Quecksilbers, beschreibt Schabus (3) nach einem Bericht von J. Winkler.

Silber-Amalgamation.

Veranlafst durch die von Malaguti und Durocher über die amerikanische Amalgamation entwickelten Ansichten (4) sucht Karsten (5), vermittelst einer nochmaligen Zusammenstellung und Discussion der Reactionen der Metallverbindungen, welche dabei eine Rolle spielen, darzuthun, dafs die seither angenommene Theorie der Amalgamation nach wie vor ihrem wesentlichen Inhalte nach bestehen bleiben müsse.

Scheidung des Silbers aus Werkblei.

Parkes (6) erhielt im Jahr 1850 ein Patent in England auf das Ausbringen des Silbers aus silberhaltigem

(1) Phil. Mag. [4] IV, 45. 192. 262. 345. 453; V, 30. 175. 345. 486. — (2) Aus den Abhandl. der bair. Acad. d. Wiss. II. Cl., VI. Bd., 2. Abth. in Dingl. pol. J. CXXIII, 197. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 395; Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 3, 149. — (4) Jahresber. f. 1849, 631; Jahresber. f. 1850, 634. — (5) Karsten's Archiv XXV, 174; daraus in Dingl. pol. J. CXXVI, 355; Pharm. Centr. 1853, 115. — (6) Aus Rep. Patent Invent. Febr. 1851, 72 in Dingl. pol. J. CXIX, 466.

Werkblei mittelst Zink. Danach schmilzt man das Werkblei unter Umrühren mit metallischem Zink zusammen und läfst das Ganze bei einer Temperatur, wobei es eben noch flüssig bleibt, längere Zeit in Ruhe. Das Zink, welches alles Silber aufgenommen hat, sammelt sich an der Oberfläche, wo es abgenommen und nachher mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure geschieden wird. Der Silberrückstand mufs auch auf die bekannte Art fein gemacht werden. — In einer späteren Veröffentlichung (1) giebt Parkes als das geeignetste Verhältnifs 1 pC. Zink zu Werkblei an, dessen Silbergehalt 14 Unzen in der Tonne beträgt. Der Zinkzusatz müsse proportional mit dem wachsenden Silbergehalt steigen. Das Bleibad halte etwas Zink zurück, welches man leicht durch oxydirende Schmelzung im Flammofen abscheiden könne. Andererseits sei der Zinkkuchen jedesmal bleihaltig und daher gerathen, denselben vor dem Scheiden durch Aussaigern des Bleis zu concentriren. Scheidung des Silbers aus Werkblei.

Gurlt (2) beschreibt einen gelungenen Versuch mit diesem Verfahren in den *Llanelly lead Works*, Süd-Wales, dem er beiwohnte. Man trug in einen eisernen Kessel 20 Ctr. Werkblei ein, versetzte dieses nach dem Schmelzen mit 1 Ctr. geschmolzenem Zink und liefs es nach gehörigem Umrühren und Dämpfen des Feuers so lange stehen, bis das Zink an der Oberfläche zu einem Kuchen erstarrt war, den man vom Bleibad abhob. Aus mehreren derartigen Versuchen ergab sich, dafs der Silbergehalt obiger Menge Blei von 90 bis 120 Unzen durch das Zink bis auf 1 oder 0,5 Unze verringert war. Zu dem gehörigen Gelingen soll nach Gurlt die richtige Temperatur das meiste beitragen; sei diese nicht zu hoch, d. h. zwischen dem Schmelzpunkt des Zinks und 400° höchstens, so bilde sich noch keine Legirung des Zinks mit dem Blei; sei sie zu niedrig, so werde

(1) Aus Mechan. Mag. 1852, Nr. 1482 in Dingl. pol. J. CXXIII, 310; auch, nebst der vorhergehenden Abhandlung, in J. pr. Chem. LV, 506. — (2) Aus Berg- und Hüttenmännische Zeitung 1852, Nr. 1 in Dingl. pol. J. CXXIII, 305.

das Silber unvollständig von dem Zink aufgenommen. — Zweckmäfsiger als die Scheidung des Zinks vom Silber mit verdünnten Säuren fand man das Abdestilliren des ersteren in der Muffel. Das Parkes'sche Verfahren sei nach diesen Versuchen hinreichend öconomisch und ausführbar, um nicht blofs das Abtreiben angereicherter Werke zu verdrängen, sondern auch das Anreichern derselben nach dem Pattinson'schen Procefs abzukürzen.

Scheidung des Silbers von Kupfer.

Eine Methode, Silber von Kupfer zu scheiden, worauf Parkes (1) ein Patent genommen hat, besteht darin, dafs man das Metallgemisch mit Arsen (weifsem Arsenik mit Kohle) versetzt und stark erhitzt. Das Silber verflüchtige sich auf diese Art mit dem Arsen und setze sich in den Verdichtungskammern damit ab. Wenn Silber und Kupfer als Schwefelverbindungen gegeben sind, so soll ersteres mit Galmei und Kohle, wenn das Silber in Kupferoxyd oder kohlens. Kupferoxyd enthalten ist, mit Zinkblende, weifsem Arsenik und Kohle abgeschieden werden.

Gold; Gewinnung durch Schmelzen der Erze.

Longmaid (2) hat ein Patent auf die Verhüttung goldhaltiger Mineralien, wie Quarz, Sand, Eisenkiese u. a., durch einen Schmelzprocefs genommen. Er beschickt oder gattirt die Erze in der Weise, dafs das Ganze bei dem nun folgenden Schmelzen im Flammofen eine leichtflüssige Schlacke bildet, und setzt — sobald diese in gehörigen Flufs gekommen — altes Schmiedeisen zu, an dessen Oberfläche sich sofort das Gold anlege. Durch Eintauchen des noch glühenden Eisens in geschmolzenes Blei gehe das Gold an dieses über und könne alsdann daraus durch Abtreiben geschieden werden. Da sich das Gold schon durch seine Schwere in die unteren Schichten der Schlacke begebe, so sei es am zweckmäfsigsten, erst durch eine Art Concentrationsarbeit das Gold aus mehreren Schmelzposten zu vereinigen und dann mittelst Eisen auszuscheiden.

(1) Chem. Gaz. 1852, 219; aus London Journ. of Arts 1852, 284 in Dingl. pol. J. CXXV, 449. — (2) Chem. Gaz. 1852, 360; Dingl. pol. J. CXXVI, 208.

Levol (1) hat sich in einer gröfseren Arbeit über die Legirungen die Lösung der Frage zur Aufgabe gestellt, ob diese als blofses Product gegenseitiger Auflösung zu betrachten sind, oder ob ihnen nicht vielmehr wahre chemische Verbindungen zu Grunde liegen. Der erste, bis jetzt allein erschienene Theil dieser Arbeit handelt von den Legirungen des Kupfers mit dem Silber, und hat zunächst zum Zweck, die schon mehrfach von Andern beobachtete Erscheinung aufzuklären, dafs solche Legirungen beim Erkalten an Homogenität mehr oder weniger einbüfsen. — Eine Reihe zu dem Ende nach bestimmten Aequivalentverhältnissen zusammengesetzter Legirungen, zu denen noch die für Münzen und die für Medaillen und Bijouterien gebräuchlichen hinzukommen, wurde nach einem bestimmten Plan den erforderlichen Proben unterworfen. Um den Einflufs der ungleichen Abkühlung möglichst zu beseitigen, gofs man sie nicht wie üblich in offene muldenartige, sondern in geschlossene Formen zu Kugeln von 50 Millim. Durchmesser mit eben so hohen Eingüssen (in einigen Fällen auch zu Würfeln von 42 Millim. Seite), theilte diese in je zwei symmetrische Hälften und bestimmte den Feingehalt an verschiedenen Theilen der Aufsenfläche (*a*), im Mittelpunkt (*b*), dann an den dazwischen liegenden Theilen (*c*), und zum Vergleich auch an einer aus der noch flüssigen Legirung geschöpften Probe (*d*). Wir geben nachstehend einen gedrängten Auszug aus der grofsen Masse von Zahlenresultaten, welcher genügen wird, die wichtigsten Ergebnisse augenscheinlich zu machen; es ist der aus der Formel berechnete Feingehalt (*e*), sowie die gröfste gefundene Differenz der Feingehalte jeder Probe (*f*) beigefügt. (Sämmtliche Ziffern sind Tausendtel, die unter (*a*), (*c*) und (*d*) begriffenen sämmtlich Mittelwerthe aus mehreren Versuchen; Cu ist = 31,7 angenommen.)

Legirungen. Silberlegirungen.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 193; vgl. die vorläufige Notiz Levol's über denselben Gegenstand im Jahresbericht f. 1851, 686.

Legirung in Kugeln	a.	b.	c.	d.	e.	f.
Ag + Cu . . .	772,95	785,95	775,47	774,17	773,30	13,15
Ag + 2 Cu . . .	633,31	619,00	631,62	631,92	630,35	15,00
2 Ag + 3 Cu . .	693,34	693,71	693,70	693,70	694,50	—
dieselbe umgeschmolzen .	694,33	693,77	690,35 *) 696,55 **)	694,10	—	6,55
3 Ag + 5 Cu . .	673,75	671,80	672,48	672,90	671,73	2,20
3 Ag + 4 Cu . .	718,00	718,13	718,11	718,32	718,90	—
dieselbe umgeschmolzen .	721,27	721,60	721,36	720,92	—	—
2 Ag + Cu . . .	872,50	881,78	875,07	873,00	872,00	9,58
für Medaillen etc. zu 950	947,70	950,00	—	948,39	—	3,08
für Münzen zu 900 .	898,95	907,31	901,23	901,34	—	8,88

*) Oberhalb **) unterhalb des Mittelpunktes.

Silberlegirungen.

Es bestätigt sich sonach die Beobachtung Anderer, dafs solche Legirungen beim Uebergang vom flüssigen in den festen Zustand mehr oder weniger an homogener Beschaffenheit verlieren. Die einzige Ausnahme ist die Legirung von der Formel Ag_3Cu_4, entsprechend dem Feingehalt 718,9. Sie lieferte beim Erkalten nach allen Richtungen homogene Güsse, was auch bei ihrer Darstellung im gröfseren Mafsstab noch der Fall war. Da ihr spec. Gew. 9,9045, das mittlere der Bestandtheile aber 9,998 ist, so findet bei ihrer Bildung eine Ausdehnung statt. Alle übrigen Legirungen zerfallen nach ihrem entgegengesetzten Verhalten in zwei Gruppen: die mit einem durchschnittlichen Feingehalt über 718,9 sind in der Mitte silberreicher, als nach der Oberfläche; die mit einem durchschnittlichen Feingehalt unter 718,9 umgekehrt aufsen reicher an Silber, als in der Mitte. Wie leicht Täuschungen möglich sind, bewies die, eine deutliche Neigung zum Krystallisiren zeigende, Legirung Ag_2Cu_3: während alle Proben derselben in gleicher Höhe mit dem Mittelpunkt so gut wie gleichen Feingehalt mit der flüssig geschöpften Probe besafsen, ergaben die höher und tiefer gelegenen Regionen erhebliche Abweichungen. Auch die in der Praxis wichtigen Legirungen von 950 und 900 Feingehalt machen von der Regel keine Ausnahme. Obwohl die Ungleichheiten bei diesen schwächer hervortreten, so sind sie doch für die Ausübung sehr fühlbar; zwei Münzplatten zu Fünffrankenstücken von den beiden Enden derselben Schiene zeigten einen Unterschied im Feingehalt von

mehr als 3 Tausendteln. — Was die Natur der untersuchten Classe von Legirungen anlangt, so ist Levol der Ansicht, dafs sie alle als Gemische der Verbindung Ag_3Cu_4 mit Silber oder mit Kupfer anzusehen seien. Silberlegirungen.

G. Barruel (1) erhielt bei der Behandlung eines amerikanischen Silbererzes einen Metallkönig von völlig weifser Farbe und 0,994 Feingehalt, der sich jedoch durch eine auffallende Härte von gewöhnlichem Silber dieses Gehalts unterschied. Die Analyse ergab, dafs das Fehlende aus 0,0035 Eisen, 0,002 Kobalt und 0,0005 Nickel bestand. Durch Synthese liefsen sich solche Silberlegirungen beliebiger Härte darstellen, je nach dem gröfseren oder geringeren Zusatz der letzteren Metalle.

In einer eigenthümlichen Art von sprödem legirtem Silber, welches sich als eine Haut auf der Oberfläche bildete, als man Silber zum Ausgiefsen schmolz, fanden A. und W. Knop (2) in der Analyse 97,5 Silber und 2,3 Kupfer, aber Nichts, was die abweichende Eigenschaft erklärt.

Karmarsch (3) untersuchte Proben der unter dem Namen *Britanniametall* bekannten und in Grofsbritannien sehr verbreiteten Legirung aus Birminghamer Fabriken. Die Farbe der Legirung war bläulicher, als die des mit Blei versetzten Zinns, und glich fast der des Platins; sie übertraf an Härte das reine und das bleihaltige Zinn und liefs sich wie Messing feilen, ohne den Hieb der Feilen zu verschmieren. Das spec. Gew. der gegossenen Legirung (*a*) ergab sich = 7,361, das gewalzter Bleche (*b*) = 7,339 bis 7,325, und nimmt mithin, dem gewöhnlichen Verhalten der Metalle zuwider, beim Walzen ab. Das Metall der Proben nahm durch Poliren einen schönen feinen Glanz an, verhielt sich sehr geschmeidig und besafs eine solche Festigkeit, dafs ein Draht von 0,026 par. Zoll Britanniametall und Aehnliches.

(1) Compt rend. XXXV, 759; Instit. 1852, 377; J. pr. Chem. LVIII, 144. — (2) Pharm. Centr. 1852, 580; Chem. Gaz. 1852, 344. — (3) Dingl. pol. J. CXXIII, 267 aus Mittheilungen des hannov. Gewerbvereins 1851, Lief. 63.

Britanniametall und Aehnliches.

Dicke erst bei 3,25 bis 3,5 köln. Pfund Belastung rifs. — In zwei Proben dieser Legirung (*a* u. *b*) fand Heeren das in untenstehender Tabelle Angeführte. Betrachtet man das Kupfer, Blei und Eisen als zufällige Verunreinigungen, so wäre die Legirung demnach aus 10 Th. Zinn und 1 Th. Antimon (im Original steht 9 : 1) zusammengesetzt.

Ferner wurden mitgetheilt: die Analyse einer in England zu Theekannen verwendeten Legirung (*c*) von einem Ungenannten (1), von Köller (2) die eines Britanniametalls (*d*), von C. Fischer (3) die Analyse einer in Gent zu Zeugdruckformen verwendeten weifsen Legirung (*e*), endlich von R. Reichelt (4) die Analyse von 4 Sorten Kanonenmetall (*f*, *g*, *h* und *i*).

Kanonenmetall.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.	i.
Zinn . .	90,71	90,57	88,55	85,72	46,81	3,14	10,77	5,50	9,28
Blei . .	Spur	Spur	—	—	37,44	3,60	—	3,89	—
Zink .	—	—	9,94 *)	2,91	—	17,49	—	1,35	—
Wismuth	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Antimon	9,20	9,40	9,53	10,39	15,75	—	—	—	—
Kupfer .	0,09	0,08	0,88	0,98	—	75,76	89,23	89,76	90,73
Eisen .	Spur	Spur	—	—	—	—	—	—	—
	100,00	100,00	108,90	100,00	100,00	99,99	100,00	100,50	100,01

*) Soll wohl heifsen 0,94.

Bronze zu Schiffsbeschlag.

Bobierre (5) folgert aus einer vergleichenden Untersuchung verschiedener, theils erhaltener, theils zerfressener Schiffsbeschläge von Bronze (Legirungen von Kupfer, Zinn und sehr wenig Blei), dafs die dauerhaftesten Legirungen wenigstens 4 pC. Zinn enthalten, sowie dafs die Dauerhaftigkeit derselben beiläufig dem abnehmenden Zinngehalt proportional abnehme und bei weniger als 4 pC. Zinn eine Ausscheidung desselben in Körnern und überhaupt Mangel an Homogenität sich bemerklich mache.

(1) Württemb. Gewerbblatt, 1851, 220; Pharm. Centr. 1852, 64. — (2) Ebendaselbst. — (3) J. pr. Chem. LV, 192; Dingl. pol. J. CXXIII, 472; Pharm. Centr. 1852, 352. — (4) Kunst- und Gewerbebl. f. Baiern 1852, 647; Pharm. Centr. 1852, 752. — (5) Compt. rend. XXXIV, 688; J. pr. Chem. LVI, 482; Dingl. pol. J. CXXV, 187.

Nach Heeren (1) soll es ein in den Werkstätten üblicher Kunstgriff sein, die zum Gelbbrennen des Messings dienende Salpetersäure mit etwas Schnupftabak (etwa $^1/_{10}$) zu versetzen. Er findet, daſs die Wirkung der Säure dadurch ungewöhnlich beschleunigt und sicherer werde. Da Sägespäne dasselbe thun, so glaubt er, diese Wirkung nicht sowohl dem Gehalt des Schnupftabaks an Salmiak, als vielmehr der reichlicheren und rascheren Entwickelung von salpetriger Säure zuschreiben zu müssen. Messing.

A. Parkes (2) hat ein Patent auf gewisse Legirungen genommen, welche er aus einem Gemisch von Nickel und Chrom mit einem anderen Metall zusammensetzt. Er schmilzt zu dem Zweck gleiche Theile Chrom- und Nickeloxyd (oder statt des letzteren $^1/_2$ Th. Nickelmetall) mit Kohle und einem Fluſs zusammen. Dieses Gemisch soll wieder zusammengeschmolzen werden mit 9 Th. Zinn, oder mit 4 Th. Eisen, oder mit 3 Th. Kupfer und 1 Th. Zink. Wie sich diese Legirungen verhalten und wozu sie geeignet sind, ist nicht angegeben. Nickel- und chromhaltige Legirungen.

Nach der Ansicht von W. Robertson (3) ist nicht sowohl die Art der Ingredienzien, als vielmehr ein übel gewähltes Mischungsverhältniſs die Ursache, warum die Zahnamalgame seither den Erwartungen nicht entsprochen haben. Er empfiehlt folgende Vorschrift als vorzüglich geeignet: Man schmelze 1 Th. Gold mit 3 Th. Silber zusammen und setze dem noch flüssigen Gemisch 2 Th. Zinn zu, verwandle die Legirung in ein feines Pulver und reibe dieses mit gleichen Theilen Quecksilber zu Amalgam an. Es soll besonders viel auf die Reinheit der Metalle und darauf ankommen, daſs das Amalgam jedesmal frisch bereitet wird. Zahnamalgam.

E. Thomas und Dellisse (4) haben die Anwendbarkeit der Ammoniaksalze zur galvanischen Versilberung untersucht. Galvanische Versilberung.

(1) Aus Mitth. des hannöv. Gew.-Vereins 1852, 64. Liefg. in Dingl. pol. J. CXXV, 75. — (2) Chem. Gaz. 1852, 220; Dingl. pol. J. CXXV, 312. — (3) Pharm. J. Trans. XI, 565; Pharm. Centr. 1852, 496. — (4) Compt. rend. XXXIV, 556; Instit. 1852, 114; Dingl. pol. J. CXXIV, 287.

Galvanische Versilberung. Sie geben danach einer Mischung von 8° B. aus Solutionen von zweifach-schwefligs. und unterschwefligs. Ammoniak (in welchem Verhältnifs ?), worin Silberoxyd oder Chlorsilber gelöst ist, den entschiedenen Vorzug, indem sie diese zugleich weniger nachtheilig für die Gesundheit und wohlfeiler finden. Die bisher für die zur galvanischen Versilberung dienenden Lösungen aufgestellten Bedingungen, insbesondere, dafs sie nach Bouilhet (1) ein Doppelsalz des Silbers mit einem fixen Alkali enthalten müfsten, seien für die Lösungen obiger Zusammensetzungen nicht mehr gültig. — In einer darauf bezüglichen Erwiederung bleibt Bouilhet (2) bei seiner früheren Ansicht wenigstens in so weit stehen, als nach ihm ein Alkali, wenn auch nicht zur galvanischen Fällung von Silber überhaupt, doch zu einer guten galvanischen Versilberung unerläfslich sei und die von Thomas und Dellisse gegebene Lösung höchst wahrscheinlich ein Doppelsalz enthalte.

Verzinnen des Eisenblechs. Girard (3) macht den Vorschlag, das Chlorzink zur Fabrikation des Weifsblechs anzuwenden; er empfiehlt ein Gemisch von 100 Th. dieses Salzes mit 10 Th. Kochsalz und etwas Wenigem einer fetten Säure (auch ein Zusatz von 4 bis 5 pC. Zinnsalz thue gute Dienste). Mit diesem Gemisch, welches sich durch Wohlfeilheit und besonders dadurch eigne, dafs es den Talg entbehrlich mache, sei das Zinnbad zu bedecken.

Salze und dahin Gehöriges. Kelp. G. W. Brown (4) fand bei einer unter R. D. Thomson's Leitung ausgeführten Analyse einer käuflichen Probe Kelp von den Orkneyinseln, welcher dort aus angeschwemmtem Tang fabricirt wird, in der lufttrockenen Substanz :

(1) Jahresber. f. 1851, 686. — (2) Compt. rend. XXXIV, 580; Instit. 1852, 125; Dingl. pol. J. CXXIV, 290. — (3) Compt. rend. XXXV, 56; Instit. 1852, 239; J. pr. Chem. LVII, 250; Dingl. pol. J. CXXV, 194. — (4) Edinb. Phil. J. LIII, 250; J. pr. Chem. LVIII, 232; Pharm. Centr. 1852, 846.

Kelp.

Unlösliches :		Lösliches :	
Kohlens. Kalk . .	2,59	Schwefels. Kali . .	4,53
Phosphors. „ . .	10,55	„ Natron .	3,60
Schwefelcalcium-Kalk .	1,09	„ Kalk . .	0,28
Kiesels. Kalk . .	3,82	„ Magnesia .	0,92
Kohlens. Magnesia .	6,55	Schwefligs. Natron .	0,78
Sand	1,57	Unterschwefligs. Natron	0,22
Thonerde	0,14	Schwefelnatrium . .	1,65
Kohlenstoff	0,92	Phosphors. Natron .	0,54
Wasserstoff	0,14	Kohlens. Natron . .	5,31
Stickstoff	1,15	Chlorkalium . .	26,49
Sauerstoff	0,66	Chlornatrium . .	19,33
	29,18	Chlorcalcium . .	0,28
		Jodmagnesium . .	0,32
		Brommagnesium . .	Spur
		Wasser . . .	6,80
			71,00

Die directe Bestimmung ergab 29,74 Unlösliches, 63,46 Lösliches und 6,8 Wasser.

Rohe Soda.

B. Unger (1) hat abermals eine ausführliche Analyse von roher Soda bekannt gemacht, wozu das Material von Ringkuhl bei Kassel und zwar in luftdicht verschlossenen Flaschen bezogen worden. Er fand in 100 Th. roher Soda :

Calcium . .	29,629	Magnesium . .	0,506	Tantal . .	0,017
Sauerstoff (Verlust)	26,408	Chlor . . .	0,262	Fluor . . .	0,014
Natrium . .	17,899	Titan . . .	0,151	Baryum . .	0,014
Schwefel . .	14,585	Kalium . .	0,114	Nickel u. Kobalt .	0,013
Kohlenstoff . .	6,434	Wasserstoff . .	0,042	Mangan . .	0,013
Silicium . .	2,406	Stickstoff . .	0,038	Blei . . .	0,013
Eisen . . .	0,759	Kupfer u. Molybdän	0,025	Summe . .	100,000
Aluminium .	0,635	Phosphor . .	0,023		

und gruppirt diese Elemente, mit Hinweglassung des Zufälligen und Unwesentlichen, wie folgt nach Procenten :

Kohlens. Natron	37,8	Natron . .	1,6
Chlornatrium	0,4	Kieselerde . .	5,0 *)
Schwefelcalcium-Kalk (2 CaS, CaO)	40,0	Thonerde . .	1,2
Kalk	8,5	Schwefeleisen .	1,2
Magnesia	0,8	Braunkohle .	2,6

*) Davon sind 0,415 als Sand und in schwer aufschliefsbaren Verbindungen enthalten.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 289; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 379; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1044.

Rohe Soda. Zum Behuf dieser Analyse waren 1000 Grm. Substanz gröblich gepulvert und daraus die zu den einzelnen Bestimmungen nöthige Menge entnommen worden. — Die untersuchte rohe Soda gab bei einem Versuch im Kleinen, mit Wasser erschöpft, 40,5 pC. einer 91 procentigen Soda. Mit absolutem Alkohol ausgezogen gab sie 0,207 pC. fast schwefelfreies Natron, was jedoch Unger nicht für mafsgebend hält, indem er findet, dafs bei Gegenwart von viel Kalk beim Glühen das Natron sich nur sehr unvollständig in Alkohol auflöst. — Schwefelnatrium enthielt die rohe Soda gar nicht oder doch nur Spuren, ebenso unterschwefligs. Salze, welche nur von der Einwirkung der Luft auf Schwefelnatrium herrühren. Ueberhaupt treten die löslichen Schwefelmetalle in um so reichlicherer Menge auf, je länger die Einwirkung des Wassers auf rohe Soda dauere, und seien nur das Product einer langsamen, durch Wasser vermittelten Umsetzung. Endlich sei, nach besonderen Versuchen zu schliefsen, die Magnesia nicht fähig, eine dem basischen Schwefelcalcium entsprechende Verbindung einzugehen.

Trona. Eine Probe ächter ägyptischer Soda (*Trona*) untersuchte Th. Remy (1) unter Fresenius' Leitung. Die hellgraue, oberflächlich verwitterte, krystallinische Salzmasse enthielt in Procenten :

Chlornatrium	8,16	Uebertrag	76,52
Schwefels. Natron	2,15	Zweifach-kohlens. Magnesia	Spur
Kiesels. Natron	0,29	Bors. Natron	Spur
Zweifach-kohlens. Kalk	0,29	Organ. Substanz	Spur
Anderthalb „ Natron	47,29	Wasser	19,67
Einfach „ „	18,43	In Wasser Unlösliches	4,11
	76,52		100,30

Kali liefs sich nicht nachweisen.

Potasche. Die Potasche aus der Rübenmelasse von Waghäusel analysirten (*a*) unter Fehling's Leitung van Groningen (2) und (*b*) unter L. A. Buchner's Leitung Keller (3). Sie berechnen aus den Analysen :

(1) J. pr. Chem. LVII, 321. — (2) Württemberg. naturwiss. Jahreshefte, 8. Jahrg., 1852, 128. — (3) N. Repert. Pharm. I, 205.

	a.	b.
Kohlens. Kali	94,392	88,73
„ Natron	Spur	6,45
Schwefels. Kali	0,282	2,27
Chlorkalium	2,409	1,01
Jodkalium	0,111	0,03
Kieselerde	0,700	0,12
Phosphorsäure	—	Spur
Wasser	1,764	1,39
In Wasser Unlösliches	0,183	—
	99,841	100,00

Potasche.

Albers (1) untersuchte verschiedene Sorten käufliches Kochsalz, und zwar (*a*) von Gottesgabe, (*b*) von Neusalzwerk, (*c*) von Salzuffeln, und (*d*) von Rothenfelde; er fand darin :

Kochsalz.

	a.	b.	c.	d.
Chlornatrium	93,05	91,35	91,15	90,52
Chlormagnesium	0,24	0,39	0,48	0,84
Chlorcalcium	0,18	—	—	—
Schwefels. Kalk	0,05	0,57	0,47	1,08
Schwefels. Natron	—	1,00	0,89	0,55
Hygroscopisches Wasser	3,60	4,62	4,58	4,50
Verknisterungswasser	2,88	2,06	2,42	2,50
	100,00	99,99	99,99	99,99

Wackenroder (2) untersuchte mehrere Sorten von sogenanntem Viehsalz, von denen einige (*a, b, c*) in dem Verdacht standen, durch besondere Unreinheit des dazu verwendeten Kochsalzes Klauenseuche und Mundfäule bei dem Vieh veranlafst zu haben, während die übrigen (*d, e, f*) von den Landwirthen als gut angesehen wurden. Die Analyse ergab in 100 Th. :

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*
Chlornatrium	95,83	95,45	95,73	87,29	83,03	88,77
Fremde Salze	1,67	1,63	1,90	6,85	11,54	5,86
Gesetzliche Beimischung *)	0,79	1,00	1,43	3,91	3,68	3,70
Wasser	1,71	1,92	0,94	1,95	1,75	1,67

*) Ocker, Wermuthpulver und dergl.

(1) Verhandl. des naturhist. Vereins für Rheinland und Westphalen, Jahrg. IX, 602. — (2) Arch. Pharm. [2] LXX, 129; Pharm. Centr. 1852, 451. Ueber die verschiedenen Viehsalzsorten aus Gründen der Besteuerung zugesetzten Beimischungen vgl. Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 4, 116.

Es erwiesen sich mithin gerade die drei verdächtigen Sorten erheblich reiner, als die unverdächtigen.

Cyankalium. R. Wagner (1) empfiehlt zu technischen Zwecken anstatt des nach Liebig dargestellten Cyankaliums das wohlfeilere, durch Zusammenschmelzen von 8 Th. Blutlaugensalz und 2 Th. trockenem kohlens. Natron gewonnene Präparat.

Salpeter. Ragsky (2) untersuchte verschiedene Sorten von ungarischem Salpeterkehrstaub, deren durchschnittlicher Wassergehalt 4 pC. betrug, und fand in dem von Percs 1,07, in dem von Orzso 2,33, von Keresztur 1,13, von Patroha 0,56, von Ibronyi 1,69, von Temesvar 0,51, von Monostor Palyi 0,50, von Nyiregyhaza 0,59 pC. Salpeter. Da eine Erde von 0,26 pC. Salpeter als reif gilt, so sind die untersuchten Sorten sämmtlich vorzügliche.

Schiefspulver. Eine Beschreibung der Schiefspulverfabrikation zu Waltham Abbey bei London theilt Heeren (3) mit.

Seife. Faifst (4) fand in einer aus Italien bezogenen, weichen, zum Rasiren besonders geeigneten Seife in 100 Th.: fette Säuren 57,14, an diese gebundenes Kali 10,39, schwefels. Kali, Chlorkalium nebst Spur von kohlens. Kali 4,22, Kieselerde 0,46 und Wasser 27,68. Er glaubt danach, dafs das Fabrikat nicht aus Aetzlauge und Fett, sondern aus kohlens. Kali und fetten Säuren bereitet sei.

Schwefels. Thonerde. Hurier und Brunel (5) schlagen vor, schwefels. Thonerde durch Erhitzen von Ammoniak-Alaun in eisernen Cylindern zu fabriciren; das schwefligs. Ammoniak, welches sich dabei entbindet, wird in Wasser aufgefangen und durch Oxydation an der Luft wieder in schwefels. verwandelt.

(1) Dingl. pol. J. CXXIV, 446. — (2) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 1, 164. — (3) Dingl. pol. J. CXXV, 208; Pharm. Centr. 1852, 929. — (4) Aus Württemberg. Gewerbeblatt 1852, Nr. 29 in Dingl. pol. J. CXXV, 158; Pharm. Centr. 1852, 591. — (5) Aus Bulletin de la soc. d'Encourag. 1852, 199 in Pharm. Centr. 1852, 544; Chem. Gaz. 1852, 359.

Nach Völckel (1) läfst sich mittelst der nach seiner Methode dargestellten Essigsäure aus Holzessig (S. 807) einfach und leicht Bleizucker darstellen, wenn man sie bis zur neutralen Reaction mit Bleioxyd sättigt, filtrirt oder decantirt, etwas Essigsäure bis zur sauren Reaction zusetzt, und im kupfernen Kessel so weit eindampft, bis das Salz strahlig krystallinisch erstarrt. Bei der Reinheit der angewendeten Säure hat man keine wiederholte Krystallisation und Abscheidung von Mutterlauge nöthig. Es genügt, den Kupfergehalt der Bleiglätte vorher mit Bleiplatten auszufällen und — falls die Essigsäure nicht über chroms. Kali rectificirt war — die Lösung von Bleizucker, die dann beim Abdampfen gelb wird, mit Thierkohle zu entfärben. — Bleizucker aus unreiner Essigsäure erhalte man am besten dadurch rein, dafs man die Lösung stark eindampfe, so dafs nach dem Erkalten nur wenig Mutterlauge bleibe, und die krystallisirte Masse in einem warmen Local längere Zeit stehen lasse. Die Mutterlauge (Bleiverbindungen fremder Stoffe) steige so vermöge der Capillarität allmälig auf und trockne an der Oberfläche der weifsen Krystallmasse als eine gefärbte, pflasterartige Masse von geringer Dicke aus, die dann leicht abgenommen werden könne. Bleizucker.

W. Stein (2) giebt Anleitung, in der Fabrikation von Bleizucker, durch bessere Vorbereitung des Essigs, reinere Auflösungen und weniger gefärbte Krystallisationen zu erzielen.

Das in den Kattundruckereien als Nebenproduct abfallende schwefels. Bleioxyd soll nach Völckel (3) am besten zu Gute gemacht werden, wenn man es in Flammöfen mit Holzkohle auf metallisches Blei verhüttet. Es sollen so vom Centner schwefels. Bleioxyd im Ganzen 60 Pfund Blei erhalten werden, wovon der gröfsere unmittelbar Schwefels. Bleioxyd.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 59. — (2) Aus Polytechn. Centr. 1852, 7. Lief. in Dingl. pol. J. CXXIV, 121. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 64; Dingl. pol. J. CXXIV, 145; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 382; vgl. Jahresber. f. 1850, 635.

erhaltene Theil sehr rein, der kleinere durch Verschmelzen der Schlacken mit Frischschlacken im Krummofen erhaltene weniger rein sei.

Bleiweiſs. Barreswil (1) giebt an, daſs nach seiner Beobachtung Bleiweiſs in einer Atmosphäre von Kohlensäure diese aufnimmt und Hydrat-Wasser abgiebt; sowie daſs neutrales wasserfreies kohlens. Bleioxyd in Berührung mit basisch-essigs. Bleioxyd sofort in wasserhaltiges basisch-kohlens. Bleioxyd umgewandelt werde. Er schreibt diesen Beobachtungen eine Rolle in der Theorie der Bleiweiſsbildung zu.

Dampfkessel-Incrustation. Cousté (2) hat sich mit der Bildung und Verhinderung der Absätze aus dem Meerwasser in Dampfkesseln beschäftigt. Nach ihm sind diese zweierlei Natur. Die als Incrustationen auftretenden bestehen vorzugsweise aus schwefels. Kalk, wozu noch wasserhaltige kohlens. Magnesia, freie Magnesia, nebst Spuren von Eisenoxyd und Thonerde kommen; die in Form von Schlamm sich absetzenden enthalten dieselben Gemengtheile in sehr wechselnden Verhältnissen, nebst Kieselerde und organischer Substanz. Die Abwesenheit des kohlens. Kalks in diesen Absätzen erkläre sich aus der Reaction desselben auf das Chlormagnesium des Wassers. Der ganze Kalkgehalt dieses letzteren verwandle sich in den Kesseln in schwefels. Kalk, und dieser allein veranlasse die Bildung von Incrustationen. Als einfachstes Mittel, sie zu verhindern, biete sich der Kunstgriff, den Inhalt des Kessels in Bezug auf den schwefels. Kalk niemals ganz zur Sättigung kommen zu lassen. Nach seinen Versuchen trete diese Sättigung, bei 15° und dem einfachen Atmosphärendruck, bei einer Concentration des Kesselwassers auf 13° B. ein, bei steigendem Druck aber früher, und zwar für jede 0,2 Atmosphären um 1° B. Es könne daher die Incrustation durch regelmäſsige Erneuerung des Wassers im Kessel verhindert werden, aber mit Vortheil doch

(1) J. pharm. [3] XXII, 291; J. pr. Chem. LIX, 251; Dingl. pol. J. CXXVI, 299. — (2) Compt. rend. XXXV, 186.

nur bei Niederdruck und selbst dann nicht ganz an den direct vom Feuer getroffenen Stellen. Für die Mittel- und Hochdruckkessel bleibe nur die Speisung mit destillirtem Wasser übrig. Sowohl für die Gewinnung des letzteren aus dem gebrauchten Dampf, als auch für die regelmäfsige Erneuerung des Wassers in den Niederdruckkesseln, hat Cousté besondere Apparate construirt. — Zu dem gleichen Zweck der Verhinderung der Incrustationen von Dampfkesseln schlägt Delandre (1) Zinnsalz vor; auch will man dafür die Abfälle vom Ausfleischen der Häute in den Gerbereien bewährt gefunden haben (2). Dampfkessel-Incrustation.

Die im Jahre 1809—1810 von Schrader im Berliner Wadzeck'schen Wochenblatt veröffentlichten Vorschriften zu Glasflüssen für künstliche Edelsteine, die inzwischen in Vergessenheit gekommen waren, hat Elsner (3) aufs Neue mitgetheilt. Glasbereitung, Töpferei, Mörtel und Aehnliches. Glas.

Ueber Krystalle im Glas vgl. S. 370, über goldhaltiges Glas S. 425 dieses Jahresberichts.

Salvétat und Ebelmen (4) haben die Fortsetzung ihrer Untersuchung über die Producte der chinesischen Porcellanmanufacturen mitgetheilt. Porcellan.

Nach einer Angabe von C. Giseke (5) kann Uranoxyd (-Natron, oder -Kali) für technische Zwecke sehr leicht auf folgende Weise dargestellt werden. Man rührt gemahlene Pechblende mit der Hälfte Schwefelsäure und etwas Wasser in einem Bleigefäfs an, fügt Salpetersäure Uranoxyd zum Glasfärben u. a.

(1) Compt. rend. XXXIV, 484; J. pr. Chem. LVI, 384; Dingl. pol. J. CXXIV, 234. — (2) Aus dem Technologiste, Décembre 1851, 162 in Dingl. pol. J. CXXIII, 164. — (3) In seinen chemisch-technischen Mittheilungen etc. f. 1850—1852, 34; daraus in Dingl. pol. J. CXXVI, 196; Pharm. Centr. 1852, 913. — (4) Ann. ch. phys. [3] XXXV, 312; Ann. min. [5] II, 381; Chem. Gaz. 1852, 428. 450. 469; J. pr. Chem. LVII, 212; Pharm. Centr. 1852, 546. 561; Anzeige Compt. rend. XXXIV, 647. — (5) Arch. Pharm. [2] LXIX, 150; J. pr. Chem. LV, 445; Dingl. pol. J. CXXIV, 355.

Uranoxyd zum Glasfärben u. a.

bis zur vollständigen Oxydation zu und bringt das Ganze in einer eisernen Schale zur Trockne. Durch Behandeln der trockenen Masse in Wasser, wobei ein aus Kieselerde, basisch-schwefels. Eisenoxyd u. dergl. bestehender unlöslicher Rückstand bleibt, erhält man eine Lösung, die nach dem Decantiren unter Umrühren in eine Sodalösung gegossen wird, welche hinreichend stark ist, um dadurch nicht ganz neutralisirt zu werden. Das entstandene zweifach-kohlens. Natron erhält das Uranoxyd in Lösung, die man von dem dabei gebildeten und durch Aufkochen sich noch vermehrenden Niederschlag der kohlens. Erden und Metalloxyde abfiltrirt (das Uranoxyd wird bei Ueberschufs von kohlens. Natron durch Kochen nicht gefällt) und mit verdünnter Schwefel- oder Salzsäure niederschlägt. Der gelbe, schwere Niederschlag soll ein sehr reines Uranoxyd-Natron sein. Wendet man statt Soda Potasche an, so erhält man ebenso Uranoxyd-Kali.

Thone zu Steinzeug.

Fresenius (1) hat eine Untersuchung verschiedener, bei Höhr und Grenzhausen im Nassauischen vorkommender, zum Pfeifenthon gehöriger Thone mitgetheilt, welche dort zu Steinzeug verarbeitet werden; nämlich : *a*) von Hillscheid, grauweifs, brennt sich vor dem Löthrohr unter kaum bemerklichem Sintern weifs; *b*) von Bendorf, gelblichgrauweifs, feinsandig, brennt sich wie *a*; *c*) von Baumbach, hellgrauweifs, fett, brennt sich weifs und sintert dabei; *d*) von Grenzhausen, sehr hell grauweifs, fett, brennt sich wie *c*; *e*) von Ebernhahn von sehr hell grauweifser Farbe, fett, brennt sich wie *c*.

(1) Jahrb. d. Vereins f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 8. Hft., 1852, 145; J. pr. Chem. LVII, 65; Pharm. Centr. 1852, 954.

Thone zu Steinzeug.

	a.	b.	c.	d.	e.	f. (vgl. S. 782)
Kieselerde als Streusand	24,91	11,39	9,13	7,91	6,81	—
" " Staub "	11,40	12,64	7,07 †)	12,45	9,89	—
" " feinster Sand	20,64	23,37	—	9,27	1,59	—
" " Hydrat "	1,39	1,06	1,05	0,91	0,98	—
" an Basen gebunden	18,69	26,98	45,53	37,74	45,53	(bei 130° getrockn.)
Zusammens. d. ganzen Thone, bei 100° getr.: Gesammtgehalt d. Kieselerde	77,03	75,44	62,78	68,28	64,80	64,32
Thonerde	14,06	17,09	25,48	20,00	24,47	19,18
Eisenoxyd *)	1,35	1,13	1,25	1,78	1,72	1,76
Kalk	0,35	0,48	0,36	0,61	1,08	1,46
Magnesia	0,47	0,31	0,47	0,52	0,87	1,08
Kali	1,26	0,52	2,51	2,35	0,29	2,33
Natron	0,33	Spur	Spur	Spur	Spur	1,70
Wasser	5,17	4,71	6,65	6,39	6,72	7,89
	99,69	99,68	99,50	99,93	99,95	96,72

*) Auch das Eisenoxydul ist als Oxyd verrechnet. — †) Nicht direct bestimmt, sondern durch Absiehen des Streusands vom gesammten Gehalt an Sand erhalten.

Bei der quantitativen Analyse, welche vorstehende Resultate gab, wurden »Streusand« und »Staubsand« durch Schlämmen unterschieden; »Kieselsäurehydrat« ist die aus dem Thon unmittelbar durch kohlens. Natron ausziehbare, und »an Basen gebundene Kieselsäure« die durch Kochen und Eindampfen mit Schwefelsäure (wobei der thonige Bestandtheil vollständig aufgeschlossen wird) durch kohlens. Natron ausziehbar gemachte Kieselerde; das am Gesammtbetrag der Kieselerde noch Fehlende ist als »feinster Sand« in Rechnung gebracht. — Aller beigemengte Sand verhielt sich wie reiner Quarz. Zu den in der Tabelle verzeichneten Bestandtheilen kommen noch Spuren von Manganoxydul, Ammoniak, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Chlor und organische Substanz (1).

Die Töpfer setzen aus diesen Thonen für jeden Brand verschiedene Massen — sandreichere für die unteren und heifseren, sandärmere für die oberen und weniger heifsen Regionen des Ofens — zusammen, wie dies auch anderwärts gebräuchlich. Eine solche aus drei verschiedenen

(1) Für den eigentlich thonigen Bestandtheil mit Ausschlufs des beigemengten Sandes und der neben der Thonerde vorhandenen Basen berechnet Fresenius die Formel Al_2O_3, $3 SiO_2 + 2 HO$.

Thone zu Steinzeug.

Thonen bestehende, zu Steinzeugapparaten für Salzsäurefabriken bestimmte Masse aus dem Elsafs fand Seckendorff (1) unter Fresenius' Leitung zusammengesetzt wie S. 781 unter (*f*) angegeben. Er erhielt ferner aus 100 Th. lufttrockener Masse: Streusand 12,56, Staubsand 1,79, feinste abschlämmbare Theile 34,70 pC., der Rest ist 10,95 Wasser; die Aufschliefsung mit Schwefelsäure wurde unterlassen.

Feuerfeste und andere Thone.

Hauer (2) analysirte einen feuerfesten Thon (*a*) von Rév bei Élesd im Biharer Comitat in Ungarn; Pollak (3) eine Porcellanerde von Brenditz bei Znaim, seit Jahren in den dortigen Steingutgeschirrfabriken verwendet, aber für sich zu Porcellan schlecht geeignet, im ungeschlämmten Zustand (*b*) und im geschlämmten (*c*), d. h. nach der Abscheidung von 42 pC. Quarzsand; Heeren (4) einen feuerfesten Thon von Stourbridge (*d*); L. Müller (5) einen reinen geschlämmten, unter dem Namen »Bleichererde« im Handel vorkommenden Thon (*e*), welcher in den Papierfabriken dem Zeug zur Erhöhung der weifsen Farbe zugesetzt wird. Sie fanden:

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*
Kieselerde	68,9	69,62	51,82	69,99	44,79
Thonerde	21,8	25,57	46,20	19,05	35,94
Kohlens. Kalk	1,7 *)	0,56	—	—	0,31
» Magnesia	—	0,12	0,81	—	0,23 †)
Eisenoxyd	Spur	3,86	Spur	2,70	3,00
Wasser	7,9	—	—	6,80	15,73
	99,8	99,73	98,83	98,54	100,00

*) Kalk. †) Magnesia.

In dem hellgrauen, sehr feinkörnigen, homogenen plastischen Thon von Wiesloch in Baden fand J. Moser (6):

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
53,37	13,02	6,57	1,85	18,26	2,30	2,82	1,12	99,31

(1) J. pr. Chem. LVII, 327. — (2) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 1, 160. — (3) Ebendaselbst, 161. — (4) Dingl. pol. J. CXXVI, 106. — (5) Dingl. pol. J. CXXIII, 437; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 183. — (6) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 99.

Hydraulischer Kalk und Mergel.

A. Pauli (1) untersuchte zwei durch grofse Härte ausgezeichnete Cemente, beide aus einem Kalkspathpflaster, der eine von hellziegelrother Farbe mit eingemengten Quarzkörnern von Athen (*a*), der andere von dunkelbraunrother Farbe und schwärzlichen Punkten vom Piraeus (*b*). Er fand in :

	a.	b.		a.	b.
Kalk	34,36	15,00	Uebertrag	40,98	75,38
Magnesia	1,16	0,35	Kieselerde	3,85	9,43
Eisenoxyd	1,94	57,48 *)	Sand	31,71	4,70
Thonerde	3,02	2,38	Kohlensäure	22,19	9,33
Phosphorsäure	0,50	0,17	Wasser	1,27	1,16
	40,98	75,38		100,00	100,00

*) Im Original als Eisenoxydul angegeben.

Ragsky (2) fand in hydraulischem Mergel von Beocin in Syrmien, auf 100 Th. trockene Substanz berechnet :

Kieselerde	18,23	Kohlens. Kalk	62,44
Thonerde	5,68	„ Magnesia	1,75
Eisenoxyd	1,54	Eisenoxyd	2,05
Kalk	1,20	Thonerde	0,71
Magnesia	0,94	Kali und Natron	0,96
	27,59 in verdünnter Säure unlösliche	Kieselerde	4,50
			72,41 in verdünnter Säure lösliche Substanz.

Arabische Wandfarben.

Persoz und Collomb (3) untersuchten einige Anstreichfarben von Gypsbekleidung des Alhambrapalastes aus dem 15. Jahrhundert, und erkannten ein Blau als Ultramarin, ein Grün als ein Gemisch von diesem und einer gelben Pflanzenfarbe, ein Roth endlich als Zinnober.

Agriculturchemie. Bodenkunde. Luft im Boden.

Boussingault und Lewy (4) haben durch eine Reihe von Beobachtungen über die Zusammensetzung der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 93; J. pr. Chem. LVII, 477; Pharm. Centr. 1852, 621. — (2) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 1, 161. — (3) Compt. rend. XXXIV, 544; Instit. 1852, 107; J. pr. Chem. LVI, 252. — (4) Compt. rend. XXXV, 765; Instit. 1852, 385; J. pr. Chem. LVIII, 341; Pharm. Centr. 1853, 22; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 5; über frühere Untersuchungen darüber vgl. Pogg. Ann. LXXXVII, 616.

Bodenkunde. Luft im Boden.

in dem Boden enthaltenen Luft einen wichtigen Beitrag zur Agronomie geliefert. Sie schöpften für ihre Untersuchungen die Luft mittelst eines Apparats (vgl. die ausführliche Beschreibung und Abbildung in der Abhandlung), dessen eines Ende ein in eine Brause ausgehendes Saugrohr, und dessen anderes Ende ein geräumiger, am Boden mit Ablaſshahn versehener Ballon als Aspirator bildete. Zwischen beiden und zwar zunächst am Saugrohr befand sich zuerst ein kleiner Kolben zur Aufnahme der für die Sauerstoffbestimmung (mittelst Pyrogallussäure) bestimmten Luft, dann Gefäſse mit Barytwasser zur Bestimmung der Kohlensäure der in den Aspirator übergegangenen und daselbst gemessenen Luft. Um die geschöpfte Luft möglichst rein und ohne Einmischung der freien atmosphärischen Luft zu erhalten, wurde die Brause des Saugrohrs jedesmal mit reinen groben Kieseln gefüllt, 12 bis 16 Zoll tief in den Boden gesenkt, mit Erde dicht umstampft, so wenigstens 24 Stunden belassen, um der mit eingeschlossenen Luft Zeit zur Einwirkung auf den Boden zu geben, und dann der Aspirator nur äuſserst langsam und zwar so in Gang gesetzt, daſs nie ein volles Liter Wasser in der Stunde abfloſs. — Aus der Kohlensäure- und der Sauerstoffbestimmung, die bei jedem Versuch getrennt erhalten wurden, ist die Zusammensetzung der untersuchten Luftproben in nachstehender Uebersicht in Volumprocenten berechnet. Um zugleich einigen Anhaltspunkt über die Menge der im Boden eingeschlossenen Luft zu gewinnen, wurde für jeden Versuch ein hölzernes Gefäſs mit der betreffenden Erde gefüllt und die eingeschlossene Luft durch Verdrängen mit Wasser bestimmt. Letztere Resultate sind gegen die Wirklichkeit zu klein und überhaupt nur ungefähre, weil sie ganz und gar davon abhängen, ob die Erde jedesmal stärker oder schwächer eingedrückt wird.

Boden	Culturart	34 Liter Erde enthielten Liter Luft eingeschlossen	100 Volume Luft enthielten		
			Kohlensäure	Sauerstoff	Stickstoff
Leichter Sandboden, frisch gedüngt	—	8,0	2,17	—	—
Derselbe, frisch gedüngt, kurz nach Regen	—	—	9,74	10,35	79,91
Derselbe, lang vorher gedüngt	Gelbe Rüben	7,9	0,98	19,50	79,57
Sehr sandig	Weinberg	9,6	1,06	19,72	79,22
Sandig mit viel Steinen	Wald	4,0	0,87	19,61	79,52
Lehmiger } Untergrund des vorigen	—	2,4	0,46	—	—
Sandiger } Untergrund des vorigen	—	3,0	0,24	—	—
Sandboden, lange vorher gedüngt	Spargeln	7,6	0,74	19,02	80,24
Derselbe, frisch gedüngt	"	—	0,85	19,41	79,74
Derselbe, vor 8 Tagen gedüngt	"	—	1,54	18,80	79,66
Grube mit Holzerde	—	14,3	3,64	16,45	79,91
Muschelkalk, thonig, lange vorher gedüngt	Runkelrüben	8,0	0,87	19,71	79,42
Derselbe	Luzerne	7,5	0,80	20,04	79,16
Schwererer Thonboden	Topinambour	7,0	0,66	19,99	79,35
Fruchtbar, feucht	Wiese	5,5	1,79	19,41	78,80
Palmentreibhauserde	—	12,3	0,97	19,66	79,37
Dieselbe, 2 Tage vorher stark gegossen	—	—	1,12	18,97	79,91

Luft im Boden.

Diesen Daten zufolge ist die im Boden befindliche Luft ausgezeichnet reich an Kohlensäure; diese beträgt schon in weniger humusreichem und längere Zeit nicht gedüngtem Boden etwa 25 mal, in humusreichem etwa 90 mal, in kurz vorher gedüngtem Boden selbst gegen 250 mal mehr, als der Normalgehalt der gewöhnlichen atmosphärischen Luft. Diese Kohlensäureentwickelung im Boden ist als eine bloſse Folge der Oxydation seiner Humusbestandtheile anzusehen. Wäre diese Oxydation ausschlieſslich auf den Kohlenstoff dieser Bestandtheile gerichtet, so müſsten Kohlensäure und Sauerstoff der in den Boden eindringenden Luft, nach der Einwirkung auf den Humus, zusammengenommen dasselbe Volum einnehmen, wie vorher. Da dies nicht der Fall, sondern beinahe durchweg eine, wenn auch schwache Volumabnahme bemerklich ist, folgern Boussingault und Lewy weiter, so erstreckt sich die Oxydation auch auf den Wasserstoff des Humus. Als bemerkenswerth heben sie hervor, daſs selbst in dem dichten Lehm des Waldbodenuntergrunds eine beträchtliche Kohlensäurevermehrung statt hat. — Die untersuchten Luftproben erwiesen, so oft Versuche

darauf angestellt wurden, stets einen deutlichen, obwohl bei dem gewählten Mafsstab nur ausnahmsweise bestimmbaren Ammoniakgehalt.

Lösliche Bestandtheile des Bodens.

Die Frage, welche Bodenbestandtheile möglicherweise durch Wasser aufgelöst und so den Pflanzen zugeführt werden können, veranlafste **Verdeil** und **Risler** (1) zu einer Arbeit, worin sie verschiedene, auf den zu dem *Institut agronomique* zu Versailles gehörigen Grundstücken ausgewählte Ackererden in Quantitäten von etwa 20 Kilogrm. dreimal hintereinander mit lauem destillirtem Wasser auszogen, den klaren, schwach gelblich gefärbten Auszug im Wasserbad zur Trockne brachten, einäscherten und die Asche analysirten. Das Ergebnifs war das folgende :

Bezeichnung der Grundstücke	In 100 Th. Verdampfungsrückstand		In der Asche *) des Verdampfungsrückstandes								
	Organ. Subst.	Asche	Schwefels. Kalk	Kohlens. Kalk	Phosphors. Kalk	Eisenoxyd	Thonerde	Chlorkalium u. Chlornatrium	Kieselerde	Kali u. Natron der Silicate	Magnesia
Mail . . .	43,00	57,00	48,92	25,60	4,27	1,55	0,62	7,63	5,49	3,17	—
Faisanderie .	70,50	29,50	31,49	35,29	2,16	0,47	Spur	3,55	13,67	4,23	—
Gazon . .	35,00	65,00	48,45	6,08	2,75	1,21	—	6,19	25,71	5,06	—
Avenue de la Reine	44,00	56,00	43,75	6,08	6,32	2,00	Spur	14,45	15,61	4,13	—
Potager . .	37,00	63,00	36,60	12,35	11,20	Spur	Spur	18,51	19,60	7,23	Spur
Satory . .	33,00	67,00	18,70	24,25	18,50	3,72	0,80	—	21,60	4,65	—
Argile de Galy .	48,00	52,00	18,75	45,61	3,83	0,95	1,55	9,14	5,00	7,60	7,60
Calcaire de Galy	47,00	53,00	17,21	48,50	9,00	Spur	—	6,21	5,50	—	8,32
Tourbe . .	46,00	54,00	24,43	30,61	0,92	5,15	Spur	6,06	8,75	7,45	—
Sablière . .	47,04	52,06	22,31	34,59	8,10	1,02	—	4,05	15,58	6,57	—

*) Es ist im Original nicht ausdrücklich angegeben, auf welche Aschenmenge sich die unterstehenden Zahlen beziehen; ihre Summe weicht durchweg um 4 bis 10 von 100 ab.

Der kohlens. Kalk ist schon als solcher in dem Auszug enthalten. Die Anwesenheit dieses, sowie der anderen an sich in Wasser unlöslichen Verbindungen, nämlich des Eisenoxyds, des phosphors. Kalks und der Kieselerde in einer mit verhältnifsmäfsig wenig destillirtem Wasser gewonnenen Auflösung schreiben **Verdeil** und **Risler** der Vermittlung der im Auszug enthaltenen organischen Substanz zu. Sie halten diese für eine dem Zucker oder Dextrin analoge

(1) Compt. rend. XXXV, 95; Instit. 1852, 230; J. pr. Chem. LVII, 112; Pharm. Centr. 1852, 741.

Verbindung, welche aus den im Boden befindlichen Pflanzenresten stamme und durch den Einflufs der Mineralbestandtheile desselben der Zersetzung entgangen sei. Der trockene Rückstand der Auszüge enthielt zwar (1,5 pC. im Mittel) Stickstoff, doch soll dieser nur als Ammoniak zugegen sein. Bei einem von Verdeil angestellten Gegenversuch gelang es, mittelst Rohrzucker, Traubenzucker und Dextrin erhebliche Mengen Kieselerde, so wie von den genannten Kalksalzen in Auflösung überzuführen. — Der Commissionsbericht (1) der Academie der Wissenschaften zu Paris über diese Untersuchung erinnert daran, dafs schon Saussure in Erde aus vermoderten Pflanzentheilen Zucker und Dextrin nachgewiesen habe. Lösliche Bestandtheile des Bodens.

In dem aus den Trockenlegungsröhren eines Feldes (*a*) und einer Wiese (*b*) der Gemarkung Möckern bei Leipzig abfliefsenden Wasser fand E. Wolff (2) in 1 Million Gew.-Theilen : Wasser vom Trockenlegen der Felder.

	a.	b.
Organische Substanz	25,7	32,4
Kohlens. Kalk	219,3	43,5
„ Magnesia	81,0	14,2
„ Kali	2,5	5,3
„ Natron	19,4	14,2
Chlornatrium	23,1	Spur
Schwefels. Kali	11,8	Spur
Thonerde	7,7	5,8
Eisenoxyd		4,1
Kieselerde	6,8	18,7
Phosphorsäure	Spur	Spur
Thon und Sand	—	12,2
Zusammen Gew.-Th.	347,3	150,4
Freie Kohlensäure G.-Th.	98,8	86,0

Obwohl der Boden des Feldes und der Wiese sich an Kalk und Natron verhältnifsmäfsig arm, an Magnesia und Kali dagegen reich erwies, so nahm doch das Wasser gerade von den ersteren weit gröfsere Mengen, als von letzteren Bestandtheilen auf.

(1) Compt. rend. XXXVI, 765. — (2) Pharm. Centr. 1852, 678 (Vortrag in der Leipziger öconomischen Societät am 14. Juli 1852).

Boden-Analysen.

D. A. Wells (1) hat Analysen von mehreren Sorten des durch seine natürliche Fruchtbarkeit berühmten Bodens im Sciotothal (Ohio, Verein. Staaten) bekannt gemacht. Nach der chemischen Analyse würde man nicht im Stande sein, diese Bodenarten von manchen notorisch schlechten zu unterscheiden; sie zeichnen sich übrigens durch einen hohen Grad von feiner Zertheilung ihrer Substanz aus, welcher Eigenschaft Wells die grofse Fruchtbarkeit zuschreibt. — Hauer (2) untersuchte zwei Proben Walderde von Kaltenberg und von Mürzzuschlag in Oesterreich und Ackererde von Venedig, ferner mehrere Ackererden aus dem Banat (3) und aus Ungarn (4).

Analysen verschiedener Mergel aus der Umgegend von München theilte Wittstein (5), eines Mergels von Finstergraben in der Gosau W. Jordan (6), eines nordamerikanischen Mergels aus dem Grünsand, sowie eines deutschen von Trautschen bei Pegau E. Wolff (7) mit; der vorletzte enthielt 1,2 Phosphorsäure und 2,0 pC. Kali, der letzte beziehungsweise 1,1 pC. und 0,4 pC.

Düngung. Wasser zum Wiesenbewässern.

Chevandier und Salvétat (8) haben eine Untersuchung über den Einfluſs des Wassers bei der Wiesenbewässerung angestellt und zunächst den ersten Theil derselben mitgetheilt. Sie führen in diesem den Vergleich zwischen zwei Quellen durch, wovon die eine *a* auf den Ertrag einen sehr günstigen, die andere *b*, unter sonst gleichen Bedingungen bei der Berieselung, einen weit weniger günstigen Einfluſs erwies. Der Ertrag der betreffenden Wiesenabtheilungen war per Hectare im Jahr 1847 bei *a* 7896, bei *b* 2312, 1848 bei *a* 10469, bei *b* 2749

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 11. — (2) Jahrbuch der k. k. geol. Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 1, 160. — (3) Daselbst, Nr. 4, 81. — (4) Daselbst, Nr. 4, 117 f. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 510. — (6) Wien. Acad. Ber. IX, 317. — (7) Pharm. Centr. 1852, 691 (Vortrag in der Sitzung der Leipz. öconom. Societät, 14. Juli 1852. — (8) Ann. ch. phys. [3] XXXIV, 301; Compt. rend. XXXIV, 273; J. pr. Chem. LVI, 109; Dingl. pol. J. CXXIV, 306; Pharm. Centr. 1852, 353.

Kilogrm. lufttrocknes Heu. Die Ernte vom Jahr 1848 entsprach bei 140° getrocknet Kilogrm.: Düngung. Wasser zum Wiesenbewässern.

	Asche	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff	Summe
a.	525	3672	410	130	3287	8024
b.	141	919	109	32	815	2016

Im Jahr 1847 waren von *a* 164281, von *b* 255744, 1848 von *a* 130311, von *b* 126273 Cubikmeter Wasser verwendet worden; für die Berieselung mit gleich viel Wasser verhielt sich 1848 der Ertrag an bei 140° getrocknetem Heu bei *a* und *b* = 100 : 26. Es ist demnach die befruchtende Eigenschaft der Berieselung nicht in der Menge des Wassers an sich zu suchen; sie liegt aber auch nicht in der Menge der darin theils aufgelöst, theils suspendirt zugeführten Mineralbestandtheile (Kieselerde, Chlor, Schwefelsäure, Kohlensäure, Kali, Natron, Kalk, Magnesia, Eisenoxyd nebst Spuren von Jod, Phosphorsäure, arseniger Säure und Manganoxyd); denn die Summe derselben betrug per Hectare 1848 bei *a* 1622, bei *b* 2070 Kilogrm. Eben so wenig liegt sie in dem Vorwiegen des einen oder andern dieser Körper, denn die dem ungünstigeren Ertrag entsprechende Quelle *b* führte 1848 der Wiese mehr Kieselerde, Kohlensäure, Schwefelsäure, Chlor, Kali, Natron, Kalk, Magnesia und ungefähr eben so viel Eisenoxyd per Hectare zu, als *a*. Auch die mit dem Wasser zugeführten Gase (Kohlensäure, Sauerstoff, Stickstoff, Schwefelwasserstoff) gaben keinen festen Anhaltspunkt zur Aufklärung der Frage, da ihr Betrag, sowohl im Einzelnen als im Ganzen, je nach dem Jahrgang grofse Schwankungen zeigte. So z. B. war 1847 das Verhältnifs der durch die Berieselung zugeführten Gase zusammen nach dem Volum bei *a* und *b* wie 3 : 5, das Gewicht der entsprechenden Ernte wie 100 : 28; im Jahr 1848 das Gesammtvolum der Gase bei *a* und *b* wie 1 : 1, das Gewicht der entsprechenden Ernten wie 100 : 25. — Es blieb sonach nur die in dem Berieselungswasser zugeführte organische Substanz als Quelle der befruchtenden Eigenschaft übrig; aber auch

Wasser zum Wiesenbewässern. von dieser ist es nicht die absolute Menge der Zufuhr (sie war im Jahr 1847 bei *a* 953, bei *b* 1677, im Jahr 1848 bei *a* 756 und bei *b* 828 Kilogrm. per Hectare, also bei der geringeren Ernte gröfser), noch die absolute Menge des zugeführten Stickstoffs (diese betrug im Jahr 1847 bei *a* 55, bei *b* 40, im Jahr 1848 bei a 43, bei *b* 20 Kilogrm. per Hectare, also einmal in verschiedenen Jahrgängen und bei sehr ungleichen Ernten für *a* und *b* fast gleichviel), sondern die Zusammensetzung der organischen Substanz des Wassers. Diese gab bei der Elementaranalyse in 100 Theilen :

	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff	Sauerstoff
a	51,46	5,69	5,73	37,12
b	54,54	5,56	2,38	37,52

Da das Verhältnifs des Wasserstoffs und Sauerstoffs in beiden dasselbe und nur das des Stickstoffs gegen den Kohlenstoff verschieden ist, so ziehen Chevandier und Salvétat daraus die Hauptfolgerung, der *relative* Reichthum an Stickstoff in der durch die Berieselung zugeführten organischen Substanz sei das wahre Mafs der Güte des Wassers zur Wiesenbewässerung. Denn es kommen in der organischen Substanz von *a* auf 100 Th. Kohlenstoff 11,13, von *b* nur 4,36 Th. Stickstoff. Ein ähnliches Verhältnifs ergaben noch vier andere Quellen, zwei von guter und zwei von geringer Qualität für die Bewässerung; jene enthielten, die eine 9,59, die andere 11,39, diese die eine 1,37, die andere 4,01 Stickstoff auf 100 Kohlenstoff in der organischen Substanz.

Düngung mit Ammoniaksalzen. Versuche von E. Wolff (1) über die Düngung mit Ammoniaksalzen in ausgeglühtem Ackerboden mit Wicke und Gerste ergaben, dafs, während die Erträge, die ein solcher Boden an sich gewährt, durch Düngung mit Chlornatrium, Chlorkalium, kohlens. Natron und kohlens. Kali nur unbedeutend erhöht, manchmal sogar herabgedrückt werden, sie bei

(1) Pharm. Centr. 1852, 657 (Vortrag in der Leipziger öconom. Soc. 1852).

der gleichzeitigen Düngung mit diesen und Ammoniaksalzen auf's Doppelte, selbst über das Zwei- und einhalbfache steigen, so lange als dadurch die im Boden überhaupt zulässige Quantität an löslichen Salzen nicht überschritten wird. Düngung mit Ammoniaksalzen.

Jacquemart (1) glaubt aus vergleichenden Versuchen über die Düngkraft des kohlens. und der fixen Ammoniaksalze (des Salmiaks, schwefels. Ammoniaks) schliefsen zu müssen, dafs die Umsetzung des ersteren in ein fixes Ammoniaksalz bei der Zubereitung von Dünger jederzeit einer entsprechenden Entwerthung desselben gleichkomme. Es seien darum alle derartigen Processe verwerflich, insbesondere die so sehr angepriesene Behandlung des Inhalts der Cloaken mit Säuren und kieselsaurem Natron. — Sussex (2) erblickt darin einen directen, aber unbegründeten Angriff gegen die von ihm erfundene Methode (3) der Behandlung des Cloakendüngers.

Die Zusammensetzung des phosphors. Magnesia-Ammoniaks aus drei auf die Production von Körnerfrüchten so einflufsreichen Bestandtheilen gab J. Pierre (4) Veranlassung zu Versuchen über die Wirksamkeit dieses Doppelsalzes als Dünger für Waizen und Buchwaizen. Er wählte zu dem Ende auf zwei bei Caen gelegenen Grundstücken mit Kalkboden (das eine war in sehr gutem Stande, das andere durch mangelhafte Düngung und zu starken Getreideanbau etwas erschöpft) Versuchsfelder aus und theilte diese in Parcellen von 25 Quadratmeter jede, welche theils unverändert blieben, theils eine Düngung mit dem Doppelsalz im Verhältnifs von 150 bis 300 Kilogrm. per Hectare erhielten. Beide Versuchsfelder wurden mit Waizen, das bessere mit sog. *blé chevalier*, das erschöpftere mit sog. *blé chicot* eingesäet. Ebenso war ein in gleicher Weise vorbereitetes Versuchsfeld bei Plessis-Grimoult auf kieseli- Phosphors. Magnesia-Ammoniak als Dünger.

(1) Compt. rend. XXXV, 725. — (2) Compt. rend. XXXV, 794. — (3) Jahresber. f. 1851, 700. — (4) Compt. rend. XXXIV, 189; Instit. 1852, 35; J. pr. Chem. LV, 504; Dingl. pol. J. CXXIV, 289; Pharm. Centr. 1852, 256; ausführlich Ann.-ch. phys. [3] XXXVI, 47.

Phosphors. Magnesia-Ammoniak als Dünger.

gem Thonboden von sehr mittelmäfsiger Beschaffenheit mit Buchwaizen bestellt worden. Die in dem sehr trockenen Jahrgang 1851 gewonnenen Ernten führten im Allgemeinen auf folgende Schlüsse: Die Düngung mit phosphors. Magnesia-Ammoniak in dem obigen Verhältnifs hat auf Waizen entschieden einen günstigen Einflufs (Einen dem widersprechenden Fall seiner Versuche erklärt Pierre aus einer von der früheren Behandlung gebliebenen Anhäufung von Dünger), der bei dem für Getreide erschöpften Feld am gröfsten ist; der Einflufs machte sich nicht nur durch den höheren Betrag der Ernte im Allgemeinen, sondern auch jedesmal durch ein gröfseres Gewicht der Körner bei gleichem Fruchtmafs geltend. Weit auffallender noch zeigte sich der befruchtende Einflufs des Doppelsalzes auf Buchwaizen, bei dem es den Körnerertrag ungefähr versechsfachte, den Ertrag an Stroh etwa verdreifachte.

Knochenkohle als Dünger.

Bobierre (1) macht darauf aufmerksam, dafs im Handel zwei sehr verschiedene Producte als Knochenkohle zum Düngen vorkommen: das eine, der Abfall vom Klären in den Zuckerraffinerien mit Blut und dergl., reich an Stickstoff und organischer Materie; das andere, die nach mehrmaligem Wiederbeleben abgenutzte Knochenkohle aus den Zuckerfiltern, kaum den dritten Theil jener Bestandtheile enthaltend. Da der phosphors. Kalk dieser Knochenkohlen nur vermittelst Kohlensäure den Pflanzen zugeführt, diese Kohlensäure aber hauptsächlich durch Verwesung organischer Substanz geliefert werde, so sei die Kohle der ersten Art, wegen ihres Reichthums an organischer Substanz, vorzugsweise für humusarmen Boden, die Kohle der zweiten Art dagegen für an vegetabilischen Resten reichen Boden geeignet, ein Unterschied, den die bisherige Praxis zu wenig gewürdigt habe.

Romanet (2) versucht eine Erklärung der sehr ungleichen Wirkung der Düngung mit Knochenkohle (Abfall

(1) Compt. rend. XXXV, 790. — (2) Compt. rend. XXXIV, 201; J. pr. Chem. LV, 470; Pharm. Centr. 1852, 255.

der Zuckerraffinerien) bei Boden verschiedener Natur. — Danach hat die Knochenkohle auf Boden, der längere Zeit unter Cultur gestanden, um defswillen keinen oder doch nur einen unmerklichen Einflufs, weil ein solcher Boden, in dem Zustande, wo er der Düngung bedarf, nicht sowohl an Mineralbestandtheilen (phosphors. Salzen), als vielmehr an Humus erschöpft sei; letzteren liefere dem Boden zwar der Stalldünger, der darum auch von entschiedenem Erfolg sei, nicht aber die Knochenkohle, die keine (?) organischen Substanzen enthalte. — In nicht urbarem Boden, wie Torfmooren und Haideland, müsse irgend ein Agens vorhanden sein, welches die vegetabilischen Rückstände gegen die gänzliche Zersetzung durch die Atmosphärilien schütze und jene auffallende Anhäufung derselben veranlasse; als solches seien die braunen, der Gerbsäure ähnlichen humusartigen Säuren zu betrachten. Die Knochenkohle neutralisire nun diese sauren Körper und mache somit — während die Phosphorsäureverbindungen, die sie dem Boden zuführt, in löslichere übergehen — der Atmosphäre möglich, ihren zersetzenden Einflufs auf die organischen Reste im Boden auszuüben. Zugleich ergänze sie die letzteren hinsichtlich der Ammoniak bildenden Stoffe, mittelst ihres Gehaltes an Blutalbumin. — Im zweiten Abschnitt (1) seiner Untersuchung verbreitet sich Romanet über die Urbarmachung von Haideland und sucht darzuthun, dafs nur durch Zuziehung von Knochenkohlendüngung der vortheilhafteste Gang der Bewirthschaftung bei einer solchen Urbarmachung möglich sei. Knochenkohle als Dünger.

J. Pierre (2) hat eine sehr ausführliche Abhandlung über die, an der Küste der Normandie in bedeutender Masse zur Bodenverbesserung unter den Namen *tangue*, *cendre de mer* u. a. m. gebrauchten, verschiedenen Arten Seeschlamm.

(1) Compt. rend. XXXIV, 388; J. pr. Chem. LVI, 121. — (2) Compt. rend. XXXIV, 107; Instit. 1852, 19; ausführlich Ann. ch. phys. [3] XXXVII, 81.

Seeschlamm. Meerschlamm veröffentlicht. Er verbreitet sich darin über Alter und Literatur dieser Anwendung, über Ursprung, Bildung, Lagerung der Schlammarten, sowie über ihre Zubereitung, Anwendung zu landwirthschaftlichen Zwecken, chemische Zusammensetzung und die Art ihrer Wirksamkeit. Sie sind aus dem Meerwasser in Flufsmündungen und stillen Buchten abgesetzte, in wechselnden Verhältnissen aus kohlens. Kalk, thonigen Theilen, Quarzsand, feldspath- und glimmerartigen Gesteinstrümmern bestehende, mit verschiedenen löslichen salz-, schwefel- und phosphorsauren Salzen nebst etwas stickstoffhaltiger organischer Substanz imprägnirte Gemenge. Zwanzig verschiedene, bei 110° getrocknete Proben gaben 0,01 bis 0,92 pC. Chlor, 0,02 bis 0,66 Schwefelsäure, 0,08 bis 1,38 Phosphorsäure, 23,0 bis 53,3 kohlens. Kalk, 0,07 bis 1,46 Magnesia, 0,02 bis 1,13 Kali und Natron, 0,01 bis 2,25 lösliche Kieselerde (diese und die Alkalien fehlten oft ganz), 0,10 bis 2,80 Thonerde und Eisenoxyd und 0,16 bis 1,62 Stickstoff. — Die Schlamme werden niemals frisch, sondern erst nach einer Lagerung von mehreren Monaten in den Depots, — wobei sie viel Salze verlieren und um etwa 10 pC. ihres Volums aufschwellen — mitunter ohne Zusätze, häufiger aber mit gewöhnlichem Dünger als Compost angewendet. Pierre erklärt die Wirksamkeit des Seeschlamms einerseits mechanisch aus der Auflockerung, die der Boden dadurch erfährt, andrerseits chemisch aus der Zufuhr von löslichen Salzen, von stickstoffhaltiger organischer Substanz, vorzüglich aber von kohlens. Kalk. Den Nutzen des Brennens, einer früher üblich gewesenen Operation, wodurch der Schlamm die Eigenschaften eines schwachen hydraulischen Kalks annimmt, läfst er dahingestellt sein. — Chevreul (1) bestätigt Pierre's Ansicht mit Hinweisung auf seine eigenen früheren Analysen.

(1) Compt. rend. XXXIV, 109.

J. Pierre's (1) Versuche in Bezug auf die Desinfection des Excrementendüngers mit Eisenvitriol ergaben, dafs 1 Th. phosphors. Eisenoxyd 12500 Th., 1 Th. phosphors. Eisenoxydul 1000 Th. Kohlensäure (etwas mehr als 1 Volum) haltendes Wasser zur Auflösung bedürfe. Für letzteres Salz genügen schon 560 Th. dieses Wassers, wenn man letzterem $\frac{1}{500}$ Th. käufliche Essigsäure, es seien dagegen 1666 Th. erforderlich, wenn man ihm 9 pC. Th. einer concentrirten Lösung von essigs. Ammoniak zusetze. Es sei daher immer noch für die Zufuhr der Phosphorsäure zu den Pflanzen ein weiter Spielraum gegeben, selbst wenn diese Säure in dem auf das Land gebrachten Dünger ganz und gar an Eisenoxyd gebunden ist. Desinfection des Excrementendüngers.

Von E. Wolff (2) an Gerste, Hafer, Raps und Futterwicken angestellten Beobachtungen über die Entwickelung der Pflanzen und ihrer Theile entnehmen wir Folgendes. Der Wassergehalt der Pflanze im Ganzen nimmt bis zur Blüthezeit ab, bleibt sich während der Blüthezeit mehr gleich, sinkt aber von da bis zur Reife schnell und regelmäfsig. Im reifen Zustand enthielt der Hafer und die Gerste die Hälfte, die Wicken zwei Drittel, der Raps drei Viertel vom Gewicht der Pflanzen an Wasser. — Der Wassergehalt des Halms bei Hafer und Gerste ist im Vergleich mit dem der Blätter anfangs gröfser, sinkt dann bis er eben so grofs und sogar noch kleiner wird, um gegen Ende der Entwickelung wieder entschieden gröfser zu werden; bei Wicke und Raps enthält der Stengel der grünen Pflanze mehr Wasser als die Blätter und zugleich mehr als der Halm von Hafer und Gerste. — Das absolute Gewicht der lufttrockenen Pflanze nimmt von der Blüthe bis zur Reife bedeutend zu, und zwar bei Hafer und Gerste um die Hälfte, Pflanzenentwickelung.

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 70; J. pr. Chem. LVIII, 47; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 546; Instit. 1852, 107; Dingl. pol. J. CXXIV, 239. — (2) Pharm. Centr. 1852, 661 (Sitzung der Leipz. öconom. Soc. vom 10. Jan. 1852).

Pflanzenentwickelung.

bei Wicke ums Doppelte, bei Raps sogar ums Dreifache des Gewichts der Pflanze zur Zeit der Blüthe. Bei Hafer dauert diese Zunahme des absoluten Gewichts bis zu Ende der Blüthenperiode, während sie bei Gerste schon vor dieser Periode aufhört.

Daubeny (1) unternahm einige Versuche zur Entscheidung der Frage, welchen Einfluſs die Qualität des Bodens auf den Gehalt der Pflanzen an Alkalien und das Verhältniſs zwischen Kali und Natron darin hat. Er wählte zu dem Ende 7 Versuchsbeete und düngte zwei (*a*) davon reichlich mit kohlens. Kali, zwei (*b*) mit kohlens. Natron, zwei andere (*c*) mit Kochsalz, während das letzte (*d*) ungedüngt blieb, und säete jedes mit gleichviel Gerste ein. Die Wägung der Ernte und ihre Aschenanalyse ergab :

			In 100 Th. Alkali	
		Pfunde	Kali	Natron
a.	Korn	13,5	84,50	15,50
	Stroh	58,0	79,50	20,50
b.	Korn	13,5	76,50	23,50
	Stroh	57,5	72,75	27,25
c.	Korn	14,5	76,50	23,50
	Stroh	63,7	76,50	23,50
d.	Korn	11,0	82,50	17,50
	Stroh	52,0	79,50	20,50

Obwohl bei den Versuchen *b* und *c* das Verhältniſs des Natrons zum Kali gesteigert erscheint, so glaubt doch Daubeny, daſs dem keineswegs eine Vertretung des letzteren durch ersteres zu Grunde liege, indem er es den Umständen angemessener findet, den Ueberschuſs aus der Eigenschaft der Pflanzen zu erklären, wonach diese aus dem Boden alles ohne bestimmte Wahl, also auch aus einem mit Natronsalzen gedüngten Boden mehr Natron aufnehmen, so wie sie auch im entsprechenden Fall mehr Kali aufgenommen haben.

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 9; J. pr. Chem. LVI, 236; J. pharm. [3] XXI, 435.

Ernährung der Gerste.

Henneberg (1) hat die Fortsetzung der von Polstorff (2) angestellten Versuche über die zum Gedeihen der Gerstenpflanze nothwendigen Bestandtheile des Bodens übernommen und sich dazu desselben Apparats, so wie im Wesentlichen derselben Methode bedient. Er stellt sich die Aufgabe, die pflanzennährenden Bestandtheile in der dreifachen Richtung, nämlich in Bezug auf ihre Qualität, auf ihren chemischen und physikalischen Zustand, sowie auf die Quantität zu studiren. In dem bereits veröffentlichten ersten Bericht über die im Sommer 1851 gewonnenen Resultate findet sich Henneberg auf folgende Schlufsfolgerungen hingeführt, die er übrigens nur als vorläufige und wahrscheinliche, nicht als feststehend erwiesene angesehen wissen will: 1) Der Erfolg der organischen (*Humus*-) Düngung erscheint, im Gegensatz zu Polstorff's Beobachtung, als sehr günstig. 2) Die Düngung mit einem nach dem Bestand der Gerstenasche (aus Knochenasche, Soda, Magnesia, Gyps und Kochsalz) zusammengesetzten Mineraldünger gab den höchsten Ertrag, wenn derselbe vorher mit Schwefelsäure präparirt war. 3) Die ammoniakalische Düngung (Salmiak) steigert den Ertrag in allen Fällen, welcher Art auch die daneben angewendete Mineraldüngung sein mag, sehr erheblich, obwohl nicht immer in gleichem Grade. In so fern diese Ertragserhöhung vorzugsweise dann eintritt, wenn eine aufschliefsende Vorbereitung des Mineraldüngers vorher nicht Statt hatte, sei der Salmiak nicht nur als unmittelbares Nahrungsmittel, sondern auch als ein Vermittler der Assimilation der übrigen Bodenbestandtheile anzusehen. — Wir behalten uns vor, seiner Zeit auf diese Versuche, wenn sie zum Abschlufs gebracht sein werden, zurückzukommen.

Ernährung von Gerste und Wicken.

Aus Versuchen von E. Wolff (3) über die Quantität löslicher Salze, welche die Pflanzen noch ohne

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 355. — (2) Mittheilungen des landwirthschaftlichen Vereins im Herzogthum Braunschweig XVII, 75. — (3) Pharm. Centr. 1852, 641 (Vortrag in der Leipziger öconom. Soc. 6. März 1852).

Ernährung von Gerste und Wicken. Störung ihrer Lebensfunction vertragen, ergab sich, dafs Gerste mehr davon verträgt, als Wicke; beide im Allgemeinen, je nach der Beschaffenheit der Pflanze, 0,5 bis 1 pC. was die Keimfähigkeit ihrer Samen, dagegen nur 0,1 bis 0,5 pC. was ihre Entwickelung anbelangt. Bei Gerste stellten sich für diese die salpeters., bei Wicke die phosphors. Salze am günstigsten, Kali- günstiger als Natron-, ebenso Magnesia- günstiger als Kalksalze heraus. Weinstein gab den Pflanzen das Ansehen wie in völlig erschöpftem Boden.

Pflanzenaschen von Waldbäumen. G. Heyer und Vonhausen (1) haben sich damit beschäftigt, die Erscheinung, dafs eine und dieselbe Holzart auf lange Zeiträume hin auf einem Boden ohne Verminderung der Erträge gezogen werden kann, auf ihre inneren (chemisch-physiologischen) Gründe zurückzuführen. Sie wählten zur Untersuchung aus einem Buchen- und aus einem Kiefernbestand (*Pinus sylvestris L.*) von ein und derselben Localität (Basaltabhang bei Giefsen) die geeigneten Modellstämme, liefsen sie mit der nöthigen Vorsicht gegen Verlust und Verunreinigung abfahren, dann in die in der Forstwirthschaft üblichen Sortimente (Scheit-, Prügel-, Stock- und Reisholz) verarbeiten und ermittelten von dem so gewonnenen Material zunächst den Cubikinhalt an Holz, sowie den Gehalt an Asche. Um bei der letzteren Bestimmung den unsicheren Schlufs vom Kleinen ins Grofse zu vermeiden, äscherten sie jedesmal den ganzen Betrag der verschiedenen vorher klein gemachten und getrockneten Sorten im Grofsen in einem eisernen Ofen ein. Um ferner den bei dieser 4 Monate dauernden Einäscherung drohenden Verlust zu vermeiden, verbrannten sie das Holz nur bei gedämpftem Luftzug, setzten bei windigem Wetter ganz aus und brachten zum Sammeln der Flugasche am oberen Ende des Rauchrohrs eine weite Trommel an. Es mufs dahin gestellt bleiben, ob diese Vorsichtsmafsregeln in der

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 180; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 136; Pharm. Centr. 1852, 521.

abelle A.

Ordnungsnummer	1.	2.	3.	4.	20.	21.
	Aderholdt					
	Lycopodium				Torf	
	chamaecyparissus		clavatum	Scheitholz	von Cassel	von Hamburg
	mit Sporen	ohne Sporen			Nr. 6	Nr. 7
Kali	12,42	11,79	24,19	13,17	0,15	3,64
Natron	0,76	0,18	—	3,09	0,50	5,73
Kalk	5,41	4,81	7,96	39,78	5,81	14,72
Magnesia	3,97	3,21	6,51	10,08	0,69	24,39
Thonerde	51,85	57,36	26,65	—	1,73	2,14
Eisenoxyd	0,76	0,75	2,30	0,52	71,29	4,88
Manganoxyd	2,20	2,00	2,53	0,92	—	—
Schwefelsäure	4,38	3,23	4,90	0,46	10,98	17,94
Chlor	—	—	—	0,07	0,06	2,07
Kieselerde	13,60	12,96	13,94	6,26	0,74	—
Kohlensäure	—	—	—	19,60	—	—
Phosphorsäure	3,63	2,71	5,36	6,05	6,29	3,88
Phosphors. Eisenoxyd	—	—	—	—	—	—
Chlorkalium	—	—	2,37	—	—	—
Chlornatrium	1,01	0,96	3,29	—	—	—
Kohle	—	—	—	—	—	0,49
Sand	—	—	—	—	1,78	16,11
	100,00	99,91	100,00	100,00	100,02	95,99 †)
Aschenproc. trockene Substanz	6,1	4,5	4,7	99,14*	—	—
Aschenproc. frische Substanz	—	—	—	—	—	—

†) nebst 4,12 hygrosc. Wasser.

Pflanzenaschen von Waldbäumen.

That in einem Fall, wie der vorliegende, genügen, wo alles darauf ankommt, den Aschengehalt nicht erheblich unter seinem wahren Werthe erscheinen zu lassen. Wie dies im Sinne der zu lösenden Frage liegt, sind mit dem Holz alle anhängenden Theile verbrannt worden (Moose, Flechten und bei der Kiefer die Nadeln), welche mit der Ernte dem Waldboden wirklich entzogen werden. Die Einäscherung, sowie die von Vonhausen ausgeführten Analysen von Proben der Asche der einzelnen Holzsorten gab das Resultat Tab. A, Nro. 4 bis 9 incl. Nach einigen Betrachtungen über die Vertheilung der Aschenbestandtheile in den untersuchten Waldbäumen berechnet Heyer aus den nachstehenden, von ihm zu Grunde gelegten jährlichen Erträgen in Gr. hess. Cubikfufsen und per Hectare:

	Scheitholz	Prügelholz	Stockholz	Reisholz
Buche	171,40	61,80	49,20	88,16
Kiefer	520,24	102,32	72,00	116,00

die einer eben so grofsen Bodenfläche durch den Holzertrag entzogenen Mengen an Asche und Aschenbestandtheilen. Wir beschränken unsere Angabe auf die erstere: es werden darnach durch die Holzernte per Hectare in Kilogrm. dem Boden an Mineralbestandtheilen entzogen, durch:

	Scheitholz	Prügelholz	Stockholz	Reisholz	Summe
von der Buche	17,01	9,88	4,88	19,49	51,26
„ „ Kiefer	11,04	2,74	1,53	10,22	25,54

Darin ist der Aschengehalt des Stockholzes, wegen der Schwierigkeit es zu reinigen, nicht direct bestimmt, sondern dem des Scheitholzes gleich angenommen. Durch Vergleichung dieser Ziffern mit dem Betrag der Mineralbestandtheile, welche landwirthschaftliche Ernten einer gleichen Bodenfläche entziehen, kommt Heyer zu dem Resultat, dafs die ersteren dagegen sehr gering erscheinen; dasselbe gelte mehr oder weniger für die Bestandtheile im Einzelnen, besonders Phosphorsäure, Schwefelsäure, Alkalien und Kieselerde, mit der alleinigen Ausnahme von Kalk. Er findet es sonach natürlich, in so fern die im Boden jährlich aufgeschlossenen und für die Vegetation disponibel gemachten

Pflanzenaschen von Waldbäumen.

Stoffe der Menge nach wahrscheinlich ebensoviel oder mehr betragen, als ihm die Forstwirthschaft entzieht, — dafs die Waldbäume den Boden nicht erschöpfen. Da die Kiefer unter gleichen Umständen nur halb so viel Bodenbestandtheile bedarf, wie die Buche, so ist er geneigt, einen dem Fruchtwechsel entsprechenden Wechsel der Holzarten an sich für zweckmäfsig zu halten, so weit nicht zu bedeutende Unkosten wegen der künstlichen Nachzucht damit verbunden sind. — Er macht schliefslich darauf aufmerksam, dafs das Wachsthum der Kiefer durch die (meist aus verschiedenen Hypnumarten bestehende) Moosdecke gefördert werde, indem diese nach den darüber angestellten Analysen von Vonhausen Tab. A Nr. 10 und 11 den Boden nach dem Absterben nicht weniger reichlich wie Buchenlaub dünge.

Lycopodienasche.

Aderholdt (1) hat die Frage von dem Thonerdegehalt der Pflanzen (2) durch Wiederholung von Analysen des *Lycopodium chamaecyparissus* und *clavatum* wieder aufgenommen. Das Material war von einem der Braunkohlenformation angehörigen Boden nach einem Regen gesammelt und mit aller Sorgfalt gereinigt worden. Um sicherer zu gehen, verwendete man das nahe über dem Boden abgeschnittene Kraut allein, ohne die Wurzeln. Nach dem in der Tab. A, Nr. 1 bis 3 incl. verzeichneten Resultate beträgt die Thonerde die Hälfte bis ein Viertel der Asche, und ist an der Aufnahme der Thonerde durch gewisse Pflanzen sonach um so weniger zu zweifeln, als diese Base auch in dem wässerigen Auszuge der Lycopodien enthalten war. Es erscheint bemerkenswerth, dafs auf demselben Boden gewachsene Birken, Eichen und Fichten von Thonerde völlig frei waren. — Salm-Horstmar's Beobachtung von der sauren Reaction der Wurzel der genannten Lycopodien fand Aderholdt bestätigt (3).

(1) Aus der Dissert. de partibus anorgan. Lycopodii chamaecyp. et clavati, Bonnae 1852 in Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 111; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 443. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1097. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 394.

Winckler (1) entwickelte seine Ansichten über das Bouquet der Weine, sowie über die Natur der geistigen Gährung und der Pflanzenextracte (seine Angaben über eine eigenthümliche Säure in Wein aus unreifen Trauben vgl. S. 465). Nahrungsmittel und dahin Gehöriges. Wein.

Wie schon vor 22 Jahren der sog. *Porter* der Londoner Brauereien durch Ure (2) in den Verdacht einer Verfälschung mit Morphin, so ist neuerdings das unter dem Namen *Pale Ale* bekannte englische Bier in den Verdacht einer Verfälschung mit Strychnin gekommen, welchen jedoch Graham und A. W. Hofmann (3) als ungegründet erwiesen. Bier.

Graham, A. W. Hofmann und Redwood (4) haben eine Untersuchung über die Gährung des Biers mit Rücksicht auf Steuerverhältnisse durchgeführt, wobei es sich wesentlich um eine Methode handelt, wie bei Balling's (5) saccharometrischer Bierprobe, aus dem bekannten Einflufs, den der Extractgehalt einer-, sowie der Alkoholgehalt andrerseits auf das spec. Gew. eines Biers ausübt, rückwärts das spec. Gew. der Würze zu berechnen, woraus dieses Bier hervorgegangen. — Der erste Theil dieser Untersuchung befafst sich mit der Ermittelung des spec. Gew. der wässerigen Lösungen derjenigen Substanzen einzeln oder vereint, welche bei der Biergährung im weiteren Sinn eine Rolle spielen; dabei ergab sich Gelegenheit, mehrere Thatsachen, darunter einige von allgemeinerem Interesse, zu beobachten. Wenn eine Lösung von Rohrzucker in Wasser (die in den britischen Brauereien eine, wenn auch beschränkte Anwendung findet) mit Hefe versetzt wird, so findet vor dem Eintritt der Gährung und der damit verbundenen

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 65; Pharm. Centr. 1852, 807. — (2) Vergl. Berzelius' Jahresber. XI, 298. — (3) In der S. 742 angef. Abhandl. — (4) Report upon „original gravities" by Graham, Hofmann and Redwood, London 1852; Pharm. J. Trans. XII, 160. 235; Chem. Soc. Qu. J. V, 229. — (5) Dessen Gährungschemie Bd. I, 186; II, 440 und IV (Supplement), 55.

Bier. Verminderung des spec. Gewichts eine vorübergehende deutliche Erhöhung desselben statt, welche die Umsetzung des Rohrzuckers in Stärkezucker bezeichnet. Die Umwandlung des Dextrins in Zucker, sowie die des Zuckers in Caramel, bewirkt eine Verminderung des spec. Gewichts der betreffenden Auflösungen. Noch mehr thut dies eine eigenthümliche Substanz, welche sich stets bei der Gährung des Zuckers, wie weit man diese auch treiben mag, neben Kohlensäure und Alkohol bildet, und zwar in reinen Rohr- oder Traubenzuckerlösungen so gut als in Bierwürzen. Eine Lösung von Rohrzucker in 7 Th. Wasser in drei Versuchen mit beziehungsweise 1,5, 3 und 6 Volumprocent flüssiger Hefe versetzt, enthielt nach beendigter Gährung beziehungsweise 4,4, 3,72 und 3,7 pC. dieser in einigen ihrer Eigenschaften an Caramel oder Glucinsäure erinnernden, nicht mehr gährungsfähigen Substanz. Man erhielt sie durch Filtriren und Abdampfen als einen dunkelbraunen, extractivstoffartigen Syrup von etwas bitterem und wegen Milchsäuregehalt zugleich deutlich saurem Geschmack. Sie erwies sich als ein Gemenge verschiedener Stoffe, aber frei von Dextrin und Stärkezucker, obwohl sie aus alkalischen Kupferoxydlösungen im Sieden Oxydul niederschlug. — Eine starke gehopfte Würze von hellem Malz, vom spec. Gew. = 1,088 und nahe 21 pC. Extractgehalt, gab vor der Gährung 0,217 pC. Stickstoff, entsprechend 3,43 Pflanzeneiweifs, nach der Gährung 0,134 pC. Stickstoff oder 2,11 Pflanzeneiweifs; das Fehlende geht in die Hefe. Lösungen von 3,43 und von 2,11 pC. Eiweifs von Hühnereiern hatten die spec. Gewichte 1,0042 und 1,0031; die von dem Eiweifs abhängende Verminderung des spec. Gewichts der Würzen durch Gährung entspricht daher ungefähr 0,0011 und ist also gering. Sie ist Null bei den Mineralbestandtheilen der Würzen, die nach einem darüber angestellten Versuch durch die Gährung nicht vermindert werden. Die numerischen Resultate der Versuche der ersten Abtheilung sind in Tabelle I mitgetheilt.

Diese Tabelle enthält in Columne 3 bis 9 die spec. Gewichte von Auflösungen der über den Columnen angegebenen Stoffe in Wasser, und zwar des Rohrzuckers (Z), Stärkezuckers (Stz), Caramels (Cml), Dextrins (Dxt) und Gährungsextractivstoffs (Ext); sowie von Bierwürzen, und zwar aus hellem Malz (h M) und braunem Malz (b M). Sämmtliche zu einer Querreihe gehörigen Flüssigkeiten sind solche von gleichem, in Columne 2 verzeichnetem Kohlenstoffgehalt, welcher den in 1000 G.-Th. Lösung enthaltenen Rohrzuckermengen der Columne 1 entspricht. Die spec. Gewichte beziehen sich auf das des Wassers = 1000. Bier.

I.

		Z	Stz	h M	b M	Cml	Dxt	Ext
25	10,53	1010,1	1010,4	1010,0	1010,0	1008,7	1009,7	1008,9
50	21,05	1020,2	1020,8	1020,3	1020,2	1017,3	1019,3	1017,8
75	31,58	1030,2	1031,3	1030,6	1030,6	1026,2	1028,8	1026,5
100	42,10	1040,6	1042,4	1041,2	1041,2	1034,9	1038,3	1035,5
125	52,63	1051,0	1053,5	1052,1	1052,0	1043,8	1047,9	1044,7
150	63,16	1061,8	1064,9	1063,0	1062,9	1052,8	1057,3	1053,9
175	73,68	1072,9	1076,0	1074,2	1074,0	1062,3	1066,9	1063,0
200	84,21	1083,8	1087,8	1085,5	1085,5	1071,8	1067,6	1072,7
225	94,73	1095,2	1099,4	1097,2	1097,2	1081,3	1086,3	1082,3
250	105,26	1106,7	1111,4	1109,0	1109,0	1091,0	1095,8	—
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.

Die zweite Abtheilung handelt von der Attenuation, d. h. von der Verminderung des spec. Gew. der zuckerigen Flüssigkeiten durch die Gährung. Die bei der Gährung sich bildende extractivstoffartige Substanz erhöht das spec. Gew. des Wassers bei der Auflösung weniger, als eine gleichen Kohlenstoffgehalt repräsentirende Menge Zucker; diese Substanz übt daher auf die Attenuation einen merklichen Einfluſs dahin, daſs sie das spec. Gew. der gegohrenen Flüssigkeit ohne entsprechende Vermehrung des Alkoholgehalts herabdrückt. Die Menge dieser Substanz nimmt nun im Allgemeinen in gährenden Flüssigkeiten mit der Menge des sich bildenden Alkohols zu (bei Bieren selbst noch während der Nachgährung), und zwar der letzteren glücklicher Weise sehr nahe proportional, wie die Versuche erwiesen. Ohne diesen Umstand würde die ge-

Bier. suchte Methode unausführbar sein. — Zur Feststellung der Attenuation unterwarf man die in den Tabellen näher bezeichneten Flüssigkeiten der Gährung und entnahm, in 10 bis 12 aufeinander folgenden Stadien derselben, Proben zu je zwei Bestimmungen, nämlich 1) des spec. Gew. (bei 15,5°) der Flüssigkeit nach der Entfernung des Alkohols durch Kochen und Auffüllen mittelst destillirten Wassers auf das ursprüngliche Volum *(extract gravity)*, 2) des spec. Gew. des von gleichviel Flüssigkeit abdestillirten Weingeistes (bei 15,5°), ebenfalls auf das anfängliche Volum derselben verdünnt *(spirit gravity)*. Die mittelbaren Ergebnisse dieser Versuche sind in der Tabelle II zusammengestellt. — Anstatt die *spirit gravity* durch Destillation zu ermitteln, was zwar mehr Genauigkeit gewährt, aber für die Praxis zu schwierig und mühsam ist, kann man auch, nach dem Vorgang Balling's, die Differenz aus dem spec. Gew. der gegohrenen unveränderten Flüssigkeit und ihrer *extract gravity*, als *spirit gravity* nehmen. Die so gewonnenen Werthe sind indessen nicht mit denen auf dem anderen Wege erhaltenen identisch, und zwar, wie sich bei dieser Gelegenheit erwies, um defswillen nicht, weil beim Vermischen des Alkohols mit zuckerhaltigen Flüssigkeiten die Verdichtung gröfser ist, als beim Vermischen des Alkohols mit Wasser. Es war aus diesem Grunde nothwendig, eine zweite Reihe von Beobachtungen durchzuführen, welchen die Bestimmungen der *spirit gravity* nach der Methode von Balling zu Grunde liegen. Die Resultate sind in der Tabelle III enthalten und entsprechen ganz denen der Tabelle II. In beiden Tabellen ist das Essigsäurehydrat als ein selbst bei normaler Gährung nie fehlender Bestandtheil mit 0,001 Gewichtstheil der Würzen in Anschlag und die dem Aequivalent Alkohol entsprechende *spirit indication* in Rechnung gebracht.

In Tabelle II und III bezeichnen die Zahlen der Columne 1 die Differenzen zwischen dem spec. Gewicht des Wassers = 1000 und der *spirit gravity* (die *degrees of spirit*

indication). Die Zahlen der Columnen 2 bis 6 incl. bezeichnen die entsprechenden Differenzen zwischen dem spec. Gew. der unvergohrenen Flüssigkeit und der *extract gravity* (den *degree of extract gravity lost*); dasselbe gilt von den Zahlen der Columne 7, welche aus besonderen Versuchen mit Malzwürze von höherer Concentration hervorgegangen sind. Jede der Columnen 2 bis 7 incl. bezieht sich auf Lösungen und Auszüge der darübergeschriebenen Stoffe; gleiche Zeichen bezeichnen dasselbe wie in Tabelle I; aufserdem (h M h) gehopfte Würze aus hellem Malz, (h M b M) ungehopfte aus gleichen Theilen hellem und braunem Malz. Aus den Mittelwerthen der verschiedenen Würzen dieser Tabellen sind im Original die Gebrauchstafeln für Biere berechnet. Man findet darin, wie viel man der *extract gravity* eines Biers von bekannter *spirit indication* zuzuzählen hat, um die Dichte seiner Würze zu finden. Bier.

II.

	Z	Stz	h M	h M h	h M b M	h M h
1	1,9	3,0	3,2	2,8	3,1	—
2	5,0	6,6	7,0	6,3	6,6	—
3	9,5	10,7	11,2	10,5	10,5	—
4	13,8	15,0	15,5	15,0	14,8	—
5	18,3	19,7	20,0	19,5	19,0	—
6	22,7	24,5	24,6	23,9	23,5	24,0
7	27,1	29,3	29,3	28,4	28,2	28,7
8	32,0	34,0	34,2	33,2	33,5	33,6
9	37,2	39,0	39,5	—	—	38,7
10	42,4	44,5	—	—	—	43,8
11	47,7	—	—	—	—	49,0
12	—	—	—	—	—	54,3
13	—	—	—	—	—	59,4
14	—	—	—	—	—	64,8
15	—	—	—	—	—	70,5
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.

III.

	Z	Stz	h M	h M h	h M b M	h M h
1	2,3	3,2	3,9	3,0	3,8	—
2	5,8	7,1	8,0	6,7	7,9	—
3	9,9	11,3	12,0	10,8	12,0	—
4	14,4	15,6	16,3	15,0	16,2	—
5	18,7	20,0	20,5	19,4	20,5	21,0
6	23,4	24,7	25,0	23,8	25,0	25,4
7	28,1	29,7	29,8	28,3	29,6	30,0
8	32,8	34,4	34,8	33,2	34,4	34,8
9	37,8	39,6	40,8	—	—	39,8
10	42,8	44,8	—	—	—	45,0
11	48,5	—	—	—	—	50,3
12	—	—	—	—	—	55,6
13	—	—	—	—	—	61,0
14	—	—	—	—	—	66,5
15	—	—	—	—	—	72,0
1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.

In der Hefe aus Thomson's Bäckerei in Glasgow fand R. D. Thomson (1) Wasser 950,35, organische Substanz 45,49, phosphors. Alkalien 1,44, phosphors. Erden 2,53 und kieselerdeartige Substanz 0,20. Hefe.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 372.

Hefe. Eine Reihe von A. Müller (1) angestellter Versuche über das Conserviren der Hefe in verlötheten Blechbüchsen — theils rein, theils mit Zusatz von Dextrin, Amylon, Seife, Kalkhydrat, Terpentinöl, Aether, Chloroform und Alkohol — gaben sämmtlich ein negatives Resultat, indem die Hefe jedesmal in faulige Zersetzung überging. Auch Trocknen der Hefe im Vacuum bei 90° und bei gewöhnlicher Temperatur zerstörte ihre Wirksamkeit. Ueber die Fäulnifsproducte vergl. S. 436.

Ueber das Fuselöl des Branntweins aus Rübenmelasse vgl. diesen Jahresbericht S. 498; über das zur Fabrikation von künstlichem Cognac dienliche sog. Ungarweinöl S. 501. — Eine ausführliche Darstellung der gebräuchlichen Methoden, moussirende Getränke, insbesondere Champagner, zu fabriciren, giebt L. Rousseau (2).

Schnellessigfabrikation. Die neuerdings aufgekommenen »Spitaler'schen Essigbilder« sind für Schnellessigfabrikation zugerichtete Ständer, die sich von den gewöhnlichen wesentlich darin unterscheiden, dafs sie anstatt der buchenen Spähne mit gröblich zerstofsener Holzkohle gefüllt sind. Nach einem Bericht von Schweinsberg (3) will dieser damit sehr günstige Resultate erlangt und bestätigt gefunden haben, dafs vermöge der grofsen Porosität der Kohle und der daraus folgenden intensiveren Wirkung des Weingeists auf den Luftsauerstoff Spitaler'sche Apparate in weit kleineren Dimensionen möglich sind, als die gewöhnlichen. — Auch Wimmer (4) empfiehlt die gewaschene Holzkohle für die Schnellessigfabrikation. (Nach uns bekannt gewordenen Erfahrungen hat sich dagegen, wahrscheinlich wegen der gährungswidrigen Eigenschaft der Holzkohle, herausgestellt, dafs das Essiggut in Spitaler's Apparaten ungemein leicht absteht.)

(1) J. pr. Chem. LVII, 162. — (2) Rev. scientif. industr. [4] I, 225. — (3) Aus dem Notizen- und Intelligenzblatt des österr. Ingenieur-Vereins 1851, Nr. 8 in Dingl. pol. J. CXXIII, 240. — (4) Aus dem Kunst- und Gewerbeblatt für Baiern 1852, 87 in Pharm. Centr. 1852, 224.

Essigsäure aus Weinessig.

Völckel (1), durch den in käuflicher Essigsäure so häufigen Salzsäuregehalt auf die Vermuthung geführt, daſs dieses Fabrikat in mehreren Fabriken durch Zersetzung von essigs. Kalk mit Salzsäure gewonnen werde, findet durch zu dem Ende angestellte Versuche, daſs dieſs in der That und zwar am besten nach folgender Vorschrift ausführbar ist. — Man sättigt zuerst sogenannten Essigsprit, d. h. 12- bis 15 procentigen Schnellessig, mit Kalk, seiht durch ein leinenes Tuch und verdampft die Lösung zur Trockne. Den trockenen essigs. Kalk löst man sofort in käuflicher Salzsäure von 1,16 spec. Gew., wovon 110 bis 120 Th. auf 100 Th. Kalksalz genügen, und destillirt von der erhaltenen Lösung von Chlorcalcium in Essigsäure die letztere ab, was bei 110° bis 120° und zwar um so leichter von Statten geht, als man dabei mit einer ganz flüssigen Masse zu thun hat. Die erhaltene Essigsäure beträgt etwas mehr, als die angewendete Salzsäure, hat ein spec. Gew. von 1,06, ist frei von brenzlichen Producten, wenn man den Rückstand der Destillation nicht zu stark erhitzt, aber nie völlig frei von Salzsäure. Um sie davon erforderlichen Falls zu befreien, rectificire man sie am besten über etwas Soda.

Essigsäure aus Holzessig.

Einen ähnlichen Weg giebt Völckel (2) für die wohlfeile Fabrikation von ganz reiner Essigsäure aus dem Holzessig an. Da die Rectification desselben mit Unkosten, sowie mit Verlust an Zeit und Essigsäure verbunden ist, zieht Völckel es vor, den rohen Holzessig ohne vorhergegangene Rectification mit Kalk zu sättigen. Die durch längeres Stehenlassen oder durch Filtration geklärte Flüssigkeit ist tief dunkelbraun. Man scheidet sie von der unlöslichen Verbindung des Brandharzes mit Kalk, dampft sie auf etwa ihr halbes Volum ein und schreitet zum ersten Zusatz von

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 60; Dingl. pol. J. CXXIV, 443; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 382; Chem. Soc. Qu. J. V, 278. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 49; Dingl. pol. J. CXXIV, 434; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 381; Pharm. Centr. 1852, 507; Chem. Soc. Qu. J. V, 274; Chem. Gaz. 1853, 96.

Essigsäure aus Holzessig.

Salzsäure, der lediglich die Zersetzung der Verbindung des Kalks mit einem Theil des Brandharzes, sowie mit dem Kreosot und ähnlichen flüchtigen Stoffen bezweckt. Der Salzsäurezusatz ist hinreichend, sobald eine erkaltete Probe Lackmus deutlich röthet, was ètwa 3 bis 4 Pfund auf 100 Liter Holzessig entspricht. Die gereinigte aber chlorcalciumhaltige Lösung von essigs. Kalk wird sofort eingedampft und in Kesseln oder auf Platten scharf ausgetrocknet, um alles Flüchtige zu entfernen. Die trockene Masse sieht schmutzigbraun aus und wird zur Abscheidung der Essigsäure mit Salzsäure destillirt. Je nachdem sie mehr oder weniger Chlorcalcium und Brandharzrückstand enthält, ist mehr oder weniger Salzsäure erforderlich, deren Menge man am besten durch einen Versuch im Kleinen ermittelt. In der Regel genügen 90 bis 95 pC. der trockenen Salzmasse an Salzsäure von 1,16 spec. Gew. Auch jetzt scheidet sich wieder eine Portion Harz aus, welche bei der Destillation schmilzt, oben aufschwimmt und so durch Ueberspritzen das Destillat verunreinigt. Es ist daher gerathen, das Harz vorher durch Coliren zu entfernen. Die Destillation des Gemisches nach obigen Verhältnissen liefert bei 100 bis 120° eine Essigsäure von 1,058 bis 1,061 spec. Gew., d. h. von einer Stärke, wie sie nur selten gebraucht wird. Man erleichtert sich aber die Destillation, wenn man dem Gemisch 25 pC. der trockenen Salzmasse an Wasser zusetzt und so eine schwächere Säure abzieht. Man erhält dann von 100 Th. essigs. Kalk 95 bis 100 Th. Essigsäure von 1,051 spec. Gew., oder 40 Pfund von 100 Liter Holzessig. Das Product ist farblos, von einem schwach empyreumatischen, von dem des Holzessigs verschiedenen Geruch, und enthält stets Spuren von Salzsäure. Letztere läſst sich leicht durch Rectification mit etwas Soda beseitigen, nicht so der Geruch. Um auch diesen fortzuschaffen, ist eine letzte Rectification mit 2 bis 3 pC. saurem chroms. Kali (oder über Braunstein, der sich jedoch weniger eignet) erforderlich. So behandelte Essigsäure zeigte sich gegen Reagentien und bei der Analyse Bleisalzes chemisch rein.

Völckel bemerkt weiter, dafs kupferne Blasen mit bleiernen Kühlröhren ganz gut statt silberner oder gläserner Geräthe gebraucht werden können, wenn man nur den Eintritt von Luft in das Kühlrohr durch hydraulische Sperrung seiner Mündung verhindere; so falle nur das zuerst und das zuletzt Uebergegangene etwas bleihaltig aus, und werde daher am besten getrennt aufgefangen und zu Bleizucker verwendet. — Auch könne man, um den Gang zu vereinfachen, mittelst eines zusammengesetzten Apparats die Holzessigdämpfe, anstatt sie zu verdichten, sogleich in Kalk leiten, der sie vollständig absorbire. Essigsäure aus Holzessig.

Auch Christl (1) giebt an, bei der Darstellung der Essigsäure durch Zerlegung des Rothsalzes mittelst Salzsäure und darauf folgende Destillation sehr genügende Resultate erhalten zu haben.

Nach R. v. Reichenbach (2) kann die zerstörende Wirkung der concentrirten Schwefelsäure gegen empyreumatische Stoffe sehr gut zu einem einfachen Verfahren, reine Essigsäure aus dem rohen essigs. Kalk (Rothsalz) darzustellen, benutzt werden. Er erhielt bei Versuchen mit trockenem Rothsalz und überschüssiger concentrirter Schwefelsäure durch Destillation eine klare, farblose und von Empyreuma freie Essigsäure. Er sieht es als einen Vorzug seines Verfahrens an, dafs man dabei sehr starke Essigsäure erhält und in so fern an Transportkosten erspart.

Ueber Essigmutter vgl. diesen Jahresber. S. 437.

Marchal (3) suchte den relativen Nahrungswerth verschiedener Fleischsorten zu ermitteln, und bestimmte zu dem Ende den Gehalt an trockener Substanz und Fett in 100 Th. von Zellgewebe, Knochen und dgl. befreitem Muskelfleisch von folgenden Schlachtthieren: Fleisch.

(1) Dingl. pol. J. CXXIV, 375; Chem. Gaz. 1853, 96. — (2) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrgang III, Nr. 2, 36. — (3) Compt. rend. XXXIV, 591; Instit. 1852, 124; Dingl. pol. J. CXXIV, 320; Pharm. Centr. 1852, 384.

Fleisch.

	Schwein	Ochse	Hammel	Huhn	Kalb
Wasser	69,7	72,5	73,6	73,7	74,4
Fettfreies Muskelfleisch	24,3	25,0	23,4	24,9	22,7
Fett	6,0	2,5	3,0	1,4	2,9

Bei einem zweiten Versuch über den Wassergehalt erhielt Marchal nahezu dieselben Werthe. Nach dem Gehalte an fettfreiem Muskelfleisch sei somit das Ochsenfleisch das nahrhafteste, und folge in abnehmender Reihe das Hühner-, Schweine-, Hammel- und Kalbfleisch. Diefs ist nach dem Obigen nur für die Muskelmasse, nicht für das käufliche Fleisch im Ganzen zu verstehen. — Thiel (1) untersuchte die Asche von gesalzenem Ochsenfleisch (Tab. A, Nr. 12 und 13) und von gesalzenem Schinkenfleisch (Tab. A, Nr. 14); ebenso Echevarria (2) die von ungesalzenem Schweinefleisch.

Wurstgift. Schlofsberger (3) hatte Gelegenheit, eine Blutwurst zu untersuchen, die durch sog. Wurstgift Unglücksfälle veranlafst hatte. Die äufseren Theile reagirten nicht sauer, das Blut in denselben war noch fest und von anscheinend normaler Beschaffenheit; die inneren Theile dagegen zeigten, besonders um die Speckwürfel herum, sulzig erweichte, entschieden sauer reagirende Stellen, worin sich Milchsäure nachweisen liefs. Ihr Geruch war käseartig und wie mulsteriges Mehl, zugleich an Metaceton- oder Buttersäure erinnernd. Schwache Aetzkalilösung entwickelte daraus einen ammoniakalischen, zugleich widrigen Geruch, der mit Salzsäure starke Nebel bildete.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 370; J. pr. Chem. LVII, 380; Pharm. Centr. 1852, 300. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 373; J. pr. Chem. LVII, 380; Pharm. Centr. 1852, 300. — (3) In dessen (im Archiv für physiol. Heilkunde, Ergänzungsheft 1852 erschienenen, als gedrängte Skizze in Württemb. naturw. Jahreshefte 1853, 60 mitgetheilten) „Historisch-kritischem Ueberblick der bisherigen Arbeiten und Ansichten über Wurstgift, nebst einem Versuch einer neuen Theorie darüber.“ Nach dieser Theorie treten, wo sich Ammoniak in den thierischen Nährstoffen erzeugt, mit diesem auch andere organische Basen auf, die dann häufig bestimmte giftige Wirkungen jener Nährstoffe bedingen.

Leube (1) theilt eine aus Beobachtungen mit künstlichen Gemischen von Wasser und Milch construirte Tabelle mit, mit Hülfe welcher betrügliche Wasserzusätze zur käuflichen Milch durch das Aräometer bestimmt werden sollen. Milch.

J. J. Pohl (2) hat die Versuche von Lüdersdorff (3) und von Balling (4) über das Verhältniſs zwischen dem spec. Gew. *a* der Kartoffeln und ihrem Gehalt in 100 Th. an trockner Substanz *b*, sowie an Stärke *c* wiederholt. Er erhielt nachstehende Resultate : Kartoffeln.

a.	*b.*	*c.*	*a.*	*b.*	*c.*
1,090	23,84	16,38	1,106	27,54	20,05
1,091	24,09	16,81	1,107	27,97	20,45
1,093	24,57	17,11	1,108	28,10	20,69
1,094	24,98	17,52	1,110	28,99	21,32
1,099	25,93	18,43	1,116	29,50	21,95
1,101	26,45	18,98	1,123	31,64	24,14

(die Stärkegehalte sind darin nach der Methode von Krocker ermittelt), und berechnet daraus eine Gebrauchstabelle, wonach bei bekanntem spec. Gew. der technische Werth der Kartoffel ersehen werden kann. Die Angaben dieser Tabelle stehen mehr mit dem directen Befund im Einklang, als dieſs bei den von Lüdersdorff und Balling gegebenen der Fall ist.

Faifst (5) fand in getrockneten französischen Zwetschen *a*, in Württemberger erster Qualität *b* und solchen zweiter Qualität *c* : Zwetschen.

	a.	*b.*	*c.*
Wasser	32,2	27,9	27,9 pC.
Zucker	48,1	56,3	47,6
Säure	2,5	3,0	3,9

(1) Jahrb. pr. Pharm. XXV, 196. — (2) Wien. Acad. Ber. VIII, 42. — (3) Dingl. pol. J. LXV, 48. — (4) Dessen Gährungschemie, Band II, S. 54 u. Supplement S. 43. — (5) Württemb. Gewerbeblatt 1852, 135; Pharm. Centr. 1852, 363.

Thee. Warington (1) findet bei der Untersuchung der in Canton zum Färben des grünen Thees gebräuchlichen Materialien, dafs darunter, seinen früheren Vermuthungen (2) entgegen, Indig neben Kaolin vorkommt.

Fruchtessenzen. Vorschriften zur Darstellung künstlicher Fruchtessenzen (3), insbesondere des Ananas-, Birn- und Apfelöls giebt Fehling (4).

Getraide. Fehling und Faifst (5) haben württembergische Getraidesorten der Jahrgänge 1850 und 1851 untersucht. Sämmtliche analysirte Proben wurden zuvor von fremden Samen, Unreinigkeiten, Steinen u. dgl. befreit, der Wassergehalt wie gewöhnlich durch Trocknen bei 100°, der Klebergehalt durch Bestimmung des Stickstoffgehalts mittelst Natron-Kalk, die Holzsubstanz direct als Rückstand durch aufeinander folgendes Auslaugen mit verdünnter Säure und eben solcher Kalilauge, der Aschengehalt durch Verkohlen gröfserer Mengen im Tiegel und Verbrennen der Kohle in der Platinschale ermittelt. Zum Behuf der Bestimmung der Phosphorsäure in diesen Aschen wurden dieselben mit Salzsäure ausgezogen, die Phosphorsäure aus der Lösung mit Eisenchlorid wie gewöhnlich gefällt, der Niederschlag in Weinsäure gelöst und daraus die Phosphorsäure als Magnesia-Ammoniak-Doppelsalz bestimmt. Sie erhielten so die nachstehenden Zahlen; der Unterschied der Summe der darin aufgeführten Bestandtheile von 100 ergiebt den nicht besonders ermittelten Gehalt an Stärkmehl und Fett.

(1) Chem. Soc. Qu. J. V, 139; Edinb. Phil. J. LIII, 360; J. pr. Chem. LVII, 253; Arch. Pharm. [2] LXX, 199. — (2) Jahresber. f. 1851, 716. — (3) Vergl. Jahresber. f. 1851, 722. — (4) Aus dem Württemb. Gewerbeblatt 1852, Nr. 17 in Dingl. pol. J. CXXIV, 212 und 452; J. pr. Chem. LVII, 188. — (5) Aus Riecke's Wochenblatt 1852, Nr. 15 in Dingl. pol. J. CXXIV, 223; Pharm. Centr. 1852, 618.

Getraide.

Art	Jahrgang	Ursprung	Frische Körner	Bei 100° getrock. Körner				Asche	
			Wassergehalt	Kleber	Stärke u. Fett	Holzfaser	Asche	Phosphorsäure	Kieselerde
			pC.	pC.				pC.	
Winterwaizen	1850	Hohenheim	14,78	13,24	81,95	2,84	1,97	0,71	0,14
Winterigelwaizen	1851		16,08	12,59	82,12	3,32	1,97	0,72	0,14
Staudenroggen	1850		14,04	15,83	78,58	3,29	2,30	0,95	0,25
ders.	1851		14,66	13,29	82,07	2,59	2,05	0,85	0,22
Jerusalemgerste	1850		13,97	15,73	78,60	2,58	2,82	1,13	0,54
dieselbe	1851		13,73	13,76	78,55	4,96	2,73	0,86	0,66
Kamtschatkahafer	1850		12,75	15,59	70,24	11,39	2,78	0,85	0,94
ders.	1851		14,13	14,11	73,10	9,90	2,89	0,98	0,93
Schlegeldinkel	1850		14,33	12,33	73,26	9,32	4,09	0,98	2,03
ders.	1851		15,25	13,08	72,92	10,19	3,81	0,80	1,42
Gerste	1851	Ochsenhausen	15,19	12,01	81,08	4,13 *)	2,78	0,95	0,86
Kernen	1850		12,97	13,71	82,92	1,26	2,11	1,09	0,13
ders.	1851		14,33	17,46	78,60	1,84	2,10	0,99	0,17
Roggen	1850		12,62	12,32	83,70	2,08	1,90	0,97	0,10
ders.	1851		14,07	13,20	83,59	1,24	1,97	0,78	0,11
Hafer	1850		12,47	12,37	74,25	10,37 *)	3,01	0,80	1,32
ders.	1851		12,96	11,62	75,35	10,37 *)	2,66	0,83	0,87
Kernen	1850	Kirchberg	15,06	14,12	82,90	0,92	2,06	1,03	0,14
ders.	1851		14,86	14,16	82,30	1,41	2,13	1,10	0,21
Roggen	1851		14,70	13,83	81,83	2,33 *)	1,99	0,87	0,20
Hafer	1850		13,27	11,53	75,21	10,37 *)	2,89	0,82	1,31
ders.	1851		13,43	13,04	73,64	10,37 *)	2,95	0,81	1,51
Gerste	1850		15,60	13,14	79,81	4,13 *)	2,92	1,07	0,79
Hafer	1850	Ellwangen	13,71	12,02	75,12	10,21	2,65	0,79	1,31
ders.	1851		12,59	10,69	76,41	10,00	2,90	0,66	1,33
Gerste	1850		15,17	12,16	81,04	4,18	2,62	1,13	0,51
dies.	1851		13,91	12,88	79,53	4,55	3,04	1,07	0,69
Roggen	1850		14,66	14,20	81,51	2,47	1,82	0,72	0,30
ders.	1851		14,49	10,40	85,25	2,33 *)	2,02	0,67	0,31

Die mit *) bezeichneten Ziffern sind nicht durch directe Bestimmung erhalten, sondern die Mittelwerthe der Bestimmungen aus den andern gleichnamigen Körnerfrüchten.

Mehlverfälschung.

Bamihl (1) will in der bekannten Erscheinung, dafs Waizenmehl als Teig ausgewaschen seinen Kleber als eine compacte Masse hinterläfst, was bei Roggenmehl nicht der Fall ist, ein Mittel gefunden haben, um die Einmischung von Waizen- in Roggenmehl, die als Mahlsteuerdefraudation vorkommt, bis zum Verhältnifs von $\frac{1}{16}$ zu erkennen (2).

Biot (3) findet nach seinen Beobachtungen die bekannteren Methoden zur Entdeckung von Mehlverfälschung

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 161; Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 397; Pharm. Centr. 1852, 313. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1103. — (3) J. Pharm. [3] XXII, 184; J. chim. méd. [3] VIII, 610; Instit. 1852, 264.

Mehlverfälschung. nicht hinreichend zuverlässig. Die Methode von Martens (1) und die von Donny (2) zur Erkennung einer Beimischung von Mehl aus Hülsenfrüchten defshalb nicht, weil die Reactionen des letzteren in vielen Fällen von denen der reinen Cerealienmehle nicht mit Schärfe zu unterscheiden seien. Die Methode von Louyet zur Erkennung einer Beimischung von Gersten- zu Waizenmehl (sie gründet sich auf die Reaction überschüssiger Essigsäure, dreibasischer Phosphorsäure, basisch-essigs. Bleioxyds und des Weingeists auf den wässerigen Auszug ungekeimter Gerste) nicht, weil der Character der gewöhnlichen Mehle durch die Beimischung von Gerstenmehl nicht hinreichend modificirt werde, um einen sicheren Anhaltspunkt zu geben. — Donny (3) und Martens (4) vertheidigen die von ihnen angegebenen Methoden gegen diesen Angriff.

Brod. Ueber das Verhältnifs des zu Brod bestimmten Mehls und des zur Production der dabei aufgehenden Hefe nothwendigen Malzes, ergab der Betrieb der Bäckerei von Thomson (5) bei Glasgow Folgendes : Ein Sack (= 280 Pfd.) gutes bindendes Waizenmehl bedarf zum richtigen Gehen der Hefe von 3 Pfd. $9\frac{2}{3}$ Drchm. Malz und liefert 405 Pfd. Teig, entsprechend 90 Laiben Brod zu 4 Pfd. Ein Sack Mehl von weifsem Waizen geringerer Güte bedarf der Hefe von 3 Pfd. 5 Unz. $5\frac{1}{4}$ Drchm. Malz und liefert 356 bis 357 Pfd. Brod.

Ueber die Verbesserungen, welche die Brodbäckerei Rolland's durch die Einführung des von letzterem angegebenen Knetapparats und Backofens von eigenthümlicher Construction verdankt, hat Payen (6) ausführlichen Bericht erstattet.

(1) Vgl. die im Jahresber. f. 1850, 674 angef. Abhandlung. — (2) Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1103. — (3) Instit. 1852, 327. — (4) J. chim. méd. [3] VIII, 671; Instit. 1852, 337. — (5) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 371; J. pr. Chem. LVIII, 54; Dingl. pol. J. CXXV, 237. — (6) Compt. rend. XXXIV, 968; Instit. 1852, 205.

Brod.

Boussingault (1) findet sich durch die nachstehenden Beobachtungen auf den Schlufs hingeführt, dafs der Unterschied zwischen frischem und altbackenem (trockenem) Brod, gegen die herrschende Annahme, nicht sowohl in einem Austrocknen des ersteren oder geringeren Feuchtigkeitsgehalt des letzteren, sondern vielmehr in einer eigenthümlichen Aenderung des Molecularzustandes der Brodsubstanz (Krume) beruhe. — Ein Thermometer mitten in einen unmittelbar aus dem Ofen geschossenen Laib von 3,76 Kilogr. Gewicht eingeführt zeigte 97°; als man den Laib in einem Zimmer aufbewahrte, dessen Temperatur von 19° auf 16°,3 während der Beobachtung sank, fiel die Temperatur im Innern des Laibs in 24 Stunden auf 18°,3, nach 4 mal 24 Stunden auf 15°,8, während das Gewicht nach 24 Stunden 3,73, nach 6 mal 24 Stunden noch 3,69 Kilog. betrug. Derselbe Laib, der sich nunmehr vollkommen altbacken verhielt, zeigte, nachdem er eine Stunde lang in den heifsen Backofen zurückgebracht worden, im Innern eine Temperatur von 70° und verhielt sich, ungeachtet sein Gewicht nur noch 3,57 Kilogr. betrug, vollkommen wie frisches Brod. — Eine frische Brodschnitte von 32,05 Grm. unter eine mit Wasser gesperrte Glasglocke gebracht, wog nach 24 Stunden halbfrisch 31,82, nach 96 Stunden altbacken noch 31,69 Grm. — Ein in einen verschlossenen Blechcylinder eingepafstes Stück trockener Krume konnte nach Belieben in den Zustand von altbackenem oder frischem Brod übergeführt werden, je nachdem man den Cylinder in einem Wasserbad von 50 bis 60° erhitzte, oder ihn erkalten liefs, obwohl ein Austrocknen unter diesen Umständen unmöglich war. — Thénard (2) bemerkt hierzu, dafs das Brod wohl wie ein Hydrat anzusehen sei, welches in der Wärme erweiche, in der Kälte wieder Consistenz annehme. — Auch Payen (3) knüpft

(1) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 490; Compt. rend. XXXV, 588; Instit. 1852, 341; J. pr. Chem. LVIII, 284; Pharm. Centr. 1852, 824. — (2) Compt. rend. XXXV, 591. — (3) Ebendaselbst.

einige Bemerkungen an über die von ihm beim Brodbacken beobachteten Temperaturen und das Verhalten der Brodpilze dabei (1).

Zuckerfabrikation. Runkelrüben.

Ragsky (2) untersuchte Runkelrüben von Venedig *a*, von Troppau *b* und von Olmütz *c* auf ihren Gehalt an Zucker und Salzen, sowie zwei ungarische Runkelrüben (3) *d* und *e* auf spec. Gew., Zucker- und Salzgehalt des Saftes; ebenso Corenwinder (4) verschiedene Runkelrüben des nördlichen Frankreichs, nämlich zwei von Loos *f*, *g*, zwei von Cuinchy *h*, *i*, zwei von Marq en Baroeul *k*, *l* und eine von Fives *m*, auf den Zuckergehalt und das spec. Gew. ihres Saftes.

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*
Spec. Gew. .	—	—	—	1,050	1,042	1,056
Zucker pC. .	10,70	—	—	9,4	9,8	8,73
Salzen pC. .	0,92	0,87	0,85	1,76	0,94	—
	g.	*h.*	*i.*	*k.*	*l.*	*m.*
Spec. Gew. .	10,48	1,044	1,045	1,038	1,045	1,037
Zucker pC. .	10,00	9,40	8,67	7,90	9,45	8,01

Läuterung.

Eine ausführliche Beschreibung des im vorigen Jahresbericht S. 677 besprochenen Verfahrens der Zuckerfabrikation von Rousseau und des dazu gehörigen Apparats findet sich nach Armengaud's *Génie industriel* 1851, Nr. 12 in Dingl. pol. J. CXXV, 378.

Im Verfolg der S. 650 dieses Jahresberichts besprochenen Untersuchung findet Michaelis den Verlust bei der Läuterung des Rübensaftes zu $\frac{1}{11}$ des Zuckergehaltes. — Eine andere Arbeit von Michaelis (5), die Begründung eines neuen Verfahrens zur Beseitigung jenes Verlustes anbelangend, sowie die Gewinnung eines reineren Zuckers aus dem Rübensaft, ist bis jetzt nur theilweise bekannt gemacht. Wir werden darauf nach der vollständigen Publication zurückkommen.

(1) Vgl. Précis de chimie industr. 2. édit., 455 und 462. — (2) Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 1, 164. — (3) Daselbst Nr. 4, 117. — (4) Aus Moniteur industr. 1852, Nr. 1638 in Dingl. pol. J. CXXV, 137. — (5) Dingl. pol. J. CXXV, 57 u. 137; J. pr. Chem. LVI, 435; Pharm. Centr. 1852, 577.

Ueber die Absorption des Zuckers durch Knochenkohle vgl. S. 323.

Rohzucker.

Mulder (1) hat verschiedene im Handel vorkommende Sorten Rohzucker untersucht. Er bestimmte den Wassergehalt *c* durch Trocknen bei 100°, den Gehalt an Fruchtzucker *b* mittelst Kali, einem Kupfersalz und Weinsäure, den Gehalt an Rohrzucker *a* aus der Differenz des Gehaltes an Fruchtzucker vor und nach der Behandlung mit Salzsäure, den Aschengehalt der Zuckerarten im Ganzen *d*, sowie des in Wasser unlöslichen Theils *e* wie gewöhnlich, und bringt den Rest *f* als Caramel, Gummi und Pflanzensäuren in Rechnung. Zur Vergleichung fügt er den erhaltenen Resultaten noch die Analyse von zwei raffinirten Producten bei. Er fand nach pC. in :

	a.	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*
10 Sorten Java Rohzucker	98,6 bis 83,1	5,5 bis 0,3	6,1 bis 0,8	1,9 bis 0,2	0,2 bis 0	3,5 bis 0,5
6 „ Havannah „	97,0 „ 87,3	3,7 „ 0,9	3,5 „ 0,9	1,1 „ 0	0,3 „ 0	4,5 „ 0,4
4 „ Surinam „	92,3 „ 85,4	4,4 „ 1,6	6,3 „ 3,6	1,4 „ 0,8	0,6 „ 0,4	2,1 „ 1,1
reinem Kandis . . .	99,6	0,1	0,2	0,1	—	—
„ Melis . . .	99,7	0,2	0,1	—	—	—

Mulder findet in diesen Analysen die Bestätigung, dafs im Allgemeinen und von einigen Ausnahmen abgesehen der Gehalt an reinem Rohrzucker mit der helleren Farbe zunimmt und umgekehrt, sowie dafs die (in Holland) übliche Unterscheidung der Rohzucker in eine so sehr grofse Anzahl von Handelssorten durch die chemische Zusammensetzung nicht gerechtfertigt erscheint.

Viehfütterung.

Marès (2) untersuchte Luzerne, Traubenmark und Maulbeerbaumblätter, welche sämmtlich zur Fütterung von Schafvieh dienten, auf ihren relativen Nahrungswerth. Er fand, dafs die aus dem Stickstoffgehalt dieser Futtermaterialien, sowie die aus dem Gehalt an Fett (in Aether löslicher Substanz) abgeleiteten relativen Nahrungswerthe mit den direct gefundenen in keiner Weise übereinstimmten,

(1) Im Auszug aus Scheikondige Underzoekingen, 5. Deel, 3. Stuck in J. pr. Chem. LV, 269; Dingl. pol. J. CXXIV, 137; Pharm. Centr. 1852, 295. — (2) Rev. scientif. industr. [4] I, 117.

Vieh-fütterung.

dafs jedoch die arithmetischen Mittel aus den auf beiden Wegen abgeleiteten relativen Nahrungswerthen damit sehr nahe übereinstimmten. Er hält danach die Theorie, welche den Stickstoffgehalt als ausschliefslichen Mafsstab der Nährkraft annimmt, für ungenügend.

E. Wolff und G. Bähr (1) haben Fütterungsversuche an sächsischen Merinoschafen angestellt, aus denen sie im Wesentlichen Nachstehendes folgern. Das zur Erhaltung des Thiers auf einem bestimmten lebenden Gewicht nothwendige Quantum Futter, das Erhaltungsfutter, steige mit dem lebenden Gewicht. Bei Körnerfütterung werde im Verhältnifs zum Gewicht des Fleisches und der Knochen fast doppelt so viel Talg producirt, als bei Heufütterung; die letztere vermehre indessen das Fett des Wollenschweifses. Das Verhältnifs von 8 Th. wärmeerzeugenden auf 1 Th. blutbildende Bestandtheile des Futters sei das geeignete, wenn man eine vollständige Ausmästung, dagegen von 8,5 Th., wenn man die Thiere nur auf einem mittleren lebenden Gewichte zu erhalten wünscht. Werde einem Thiere über das einem bestimmten lebenden Gewicht entsprechende Erhaltungsfutter hinaus noch ein Ueberschufs von Futter gereicht, so verwende der Organismus fast den ganzen Gehalt dieses Ueberschusses an Proteïnkörpern zur Vermehrung von Fleisch und Blut. — Die von denselben Schafen consumirte Wassermenge steige und falle, obwohl in nicht sehr deutlich ausgesprochener Weise, mit der Stalltemperatur, vermehre sich mit der Menge des mit dem Futter verabreichten Kochsalzes und sei aufserdem von der Art des Futters selbst abhängig. Die Menge des producirten Düngers stehe fast in allen Fällen in geradem Verhältnifs mit der Wasserconsumtion; sie hänge übrigens, sowie der Wassergehalt des Düngers, sehr von der Lufttemperatur während der Ansammlung des Düngers im Stall ab, und sei am höchsten, wenn diese am niedrigsten.

(1) Pharm. Centr. 1852, 694 (Vortrag in d. Leipz. öconom. Soc. am 6. Decbr. 1851).

Jaeckel (1) untersuchte verschiedene Torfsorten, nämlich aus der Havelniederung bei Berlin, und zwar Nr. 1 schwer, dicht, braun, mit wenig erkennbaren Pflanzenresten, Nr. 2 leicht, locker, rothbraun, fast nur aus solchen Pflanzenresten bestehend, Nr. 3 verfilztes Gewebe von Resten verschiedener Moose und Carexarten; ferner eine Probe Nr. 4 aus dem Moor von Linnum und eine Probe Nr. 5 aus dem Moor von Friesack, beide schwerster Gattung, von der Beschaffenheit wie Nr. 1; endlich einen bei Cassel Nr. 6 und einen bei Hamburg Nr. 7 vorkommenden Torf. Er fand in 100 Th. Torf : Brennstoffe und Beleuchtungsstoffe. Torf.

	ungetrocknet		bei 100° getrocknet, nach Abzug der Asche		
Nr.	Asche	Wasser	Kohlenstoff	Wasserstoff	Stickstoff und Sauerstoff
1.	8,13	17,68	56,43	5,32	38,25
2.	5,33	19,32	53,51	5,90	40,59
3.	5,51	18,89	53,31	5,31	41,38
4.	8,36	31,34	59,43	5,26	35,31
5.	8,91	21,82	—	—	—
6.	18,27	26,60	—	—	—
7.	1,89	18,83	57,12	5,32	37,56

Die Zusammensetzung der Asche ist in der Tab. A, Nr. 15 bis 21 incl. angegeben. — Die wässerigen Destillationsproducte zeigten eine intensiv ammoniakalische Reaction; die gasförmigen bestanden aus Kohlenoxyd, Kohlensäure, Kohlenwasserstoffen, Wasserstoff, nebst etwas Schwefelwasserstoff und Stickstoff.

Gruner (2) giebt eine ausführliche Beschreibung der Steinkohle des Loirebeckens (Rive de Gier und St. Etienne), ohne auf die eigentliche Analyse derselben einzugehen, mit Hinsicht auf ihr Vorkommen, ihre Lagerung, insbesondere Steinkohle.

(1) Arch. Pharm. [2] LXX, 272; Pharm. Centr. 1852, 532. — (2) Ann. min. [5] II, 115. Verschiedene Notizen über Braunkohle von mehr localem Interesse vergleiche in Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 1, 156. 158. 161. 163. 164. 165; Nr. 2, 156 und Nr. 4, 118. Ebenso über Steinkohle daselbst Nr. 1, 158. 161. 162. 164. 166 und Nr. 3, 155. Endlich über Torf daselbst Nr. 1, 158. 165 und Nr. 3, 154.

Steinkohle. auf ihr Verhalten im Feuer und was damit zusammenhängt auf ihre Anwendbarkeit zu praktischen Zwecken. Er sucht zugleich nachzuweisen, dafs im Allgemeinen nicht sowohl die zu demselben Flötz, als vielmehr die zu demselben District gehörigen Kohlen ein gleiches Verhalten zeigen, dafs für letzteres mithin weniger die Epoche ihrer Bildung, als die Oertlichkeit, wo diese stattgehabt, und aller Wahrscheinlichkeit nach auch die Natur der Vegetationen mafsgebend sei, welchen sie ihren Ursprung verdanken.

Coaksbereitung. Nach Calvert (1) sollen mit Zusatz von Kochsalz bereitete Coaks den Schwefel in der Weise gebunden enthalten, dafs derselbe beim Verbrennen vollkommen in der Asche verbleibe. Versuche mit solchen Coaks in Locomotiven hätten hinsichtlich der Schonung des Heizapparats, insbesondere der kupfernen und messingenen Theile desselben, sehr günstige Resultate gegeben.

Meynier (2) theilt eine ausführliche Beschreibung und Abbildung des auf den Gruben zu Brassac, Dep. d. Puy-de-Dôme, eingeführten Apparats zur Aufbereitung der zur zur Vercoakung bestimmten Steinkohlen mit.

Steinkohlengas. Blochmann (3) hat den Werth einiger Steinkohlen als Material für die Gasbereitung, sowohl mit Hinsicht auf das Gas, als auf die Coaks verglichen. Die geprüften Steinkohlen sind : Nr. 1 *Newcastle caking coal* (*Pelton main*); Nr. 2 aus dem Plauen'schen Grund, beste Qualität; Nr. 3 beste Zwickauer. Sie wurden untersucht : auf die Ausbeute an Coaks *a* in Zollcentnern und an Gas *b* in engl. Cubikfufsen, beides von 60 Zollcentnern Kohle; ferner auf das spec. Gewicht des Gases *c*, sowie auf seinen Werth als Beleuchtungsmittel, und zwar auf die Consumtion per Stunde in engl. Cub.-F. *d*, auf die zugehörige relative Lichtstärke *e* und auf die Leuchtkraft bei der Consumtion von 1 Cub.F. engl. *f* in Wachskerzen 6 = 1 Pfd., wobei sich

(1) In der S. 761 angef. Abhandl. — (2) Aus Armengaud's Génie industriel, Juillet 1852, 24 in Dingl. pol. J. CXXVI, 11; vgl. Jahresber. f. 1850, 690. — (3) Aus Polyt. Centr. 1851, 24. Lfg. in Dingl. pol. J. CXXVI, 291.

d, *e* und *f* auf einen Fledermausbrenner von 0,125 Linien Schnittweite, auf 3 Zoll rh. Flammenhöhe, $2^1/_2$ Zoll rh. Flammenbreite und 18 Zoll rh. Wasserdruck beziehen. Es ergaben sich folgende Werthe : Steinkohlen-gas.

Nr.	*a.*	*b.*	*c.*	*d.*	*e.*	*f.*
1.	38	30000	0,4	5,00	12	2,40
2.	34	26450	0,5	4,65	14	3,01
3.	33	24000	0,6	4,40	16	3,64

Paraffin. Das rohe, durch Aussetzen des schwerflüchtigsten Antheils vom Holztheer in der Winterkälte und Abseihen durch Leinwand gewonnene Paraffin, soll sich nach R. v. Reichenbach (1) sehr leicht fabrikmäfsig und im Grofsen durch Destillation mit Schwefelsäure reinigen lassen. Als er rauchende Schwefelsäure mit der Hälfte oder einem Drittel ihres Gewichts ausgeprefsten rohen Paraffins vermischte und im Sandbade erhitzte, ging das Paraffin vollständig als eine höchst reine, durchsichtige und farblose Masse über, die auf dem sauren Wasser der Vorlage schwamm. Die empyreumatischen Beimischungen waren von der Schwefelsäure gänzlich zerstört.

Stearin. Das neue Verfahren der Stearinfabrikation aus Talg in der Fabrik von Jaillon, Moinier und Comp. zu la Vilette bei Paris, ist im Wesentlichen das alte durch Verseifung mit Kalk und Scheidung der Seife mit Schwefelsäure, mit dem Unterschied jedoch, dafs der geschmolzene Talg vorher eine Stunde lang und nach dem Zusatz von Kalk noch zwei Stunden lang mit schwefliger Säure behandelt wird. Man will so gegen 97 pC. des Talgs an fetten Säuren gewinnen, während sonst nur etwa 92 pC. erzielt würden. In jener Fabrik im Grofsen durchgeführte Versuche führten Jacquelain (2) auf den Gedanken, dafs die schweflige Säure hierbei lediglich als ein Mittel wirke, welches die zur Scheidung erforderliche Schwefelsäure von Salpeter-

(1) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 2, 36. — (2) Aus Bull. Soc. d'Encourag., Mai 1852, 320 in Dingl. pol. J. CXXVI, 42.

Stearin. und Untersalpetersäure befreie und so dem zersetzenden Einflufs der letzteren auf die fetten Säuren begegne. Die schweflige Säure werde nämlich zum grofsen Theil bei der Verseifung mit Kalk von diesem zurückgehalten und durch den Zusatz von Schwefelsäure nachher wieder in Freiheit gesetzt, worauf sie jene Wirkung ausübe. Ein Versuch, wobei die schweflige Säure unmittelbar zum Reinigen der Schwefelsäure angewendet wurde, lieferte Jacquelain eine Ausbeute von 98 pC. fetten Säuren.

Leuchtkraft der Kerzen und Brennöle. Roudolf (1) hat eine Reihe von Versuchen mit dem Beer'schen Photometer (vgl. S. 146 d. Jahresber.) über die Leuchtkraft verschiedener Oelsorten und Kerzen angestellt. Wir verweisen wegen des Einzelnen auf die tabellarische Zusammenstellung in der Abhandlung mit dem Bemerken, dafs darin (aus Gründen, die der Verfasser nicht angiebt) die Consumtion an Leuchtmaterial und dessen Preis nicht mit den entsprechenden Lichtintensitäten, sondern mit den Amplituden, d. h. mit Gröfsen verglichen wird, deren Quadrate erst das Verhältnifs der Lichtintensitäten darstellen. Es geben daher die von Roudolf für gleiche Amplituden berechneten Consumtionen und Preise zunächst keinen Begriff von dem relativen Werth der untersuchten Beleuchtungsmittel.

Theaterfeuer. Vorschriften zu verschiedenen farbigen Flammen für Theater und Feuerwerkerei theilt Erdmann (2) aus dem Nachlafs von Marchand mit.

Anwendung der Pflanzenfaser; Färberei. Entschälen der Seide. Bolley (3) findet, dafs das Entschälen der Seide sich bis zu einem gewissen Grad mit Borax bewerkstelligen lasse, ohne die Seide irgendwie zu benachtheiligen, und weist darauf hin, dafs es öconomisch vortheilhaft sein dürfte, insofern der Borax leicht wiedergewonnen werden

(1) Dingl. pol. J. CXXV, 329. — (2) J. pr. Chem. LV, 251. — (3) Schweiz. Gewerbeblatt 1852, 129; Dingl. pol. J. CXXIV, 449.

kann, diesen statt Seife wenigstens für die erste Operation des Entschälens, das »Degummiren« im engeren Sinn, anzuwenden.

Wolle.

Lassaigne (1) erhielt aus nicht entschweifster ungewaschener Wolle von Widdern englischer Racen und zwar von einem Dishleywidder 6,9, von einem Southdownwidder 6,8 pC., ferner von Merinowiddern und zwar von der Schulter 24,2, vom Rücken 28,0, vom Bauch 12,6, und von Lammwolle derselben Race 11,5 pC. in Aether lösliche Substanz.

Behandlung der Baumwolle mit Aetzalkalien.

J. H. Gladstone (2) hat den Procefs der Behandlung der Baumwolle mit Aetzlauge nach Mercer (3) studirt und zunächst die Menge des Alkalis bestimmt, welche nach dem Auswaschen des Products mit Alkohol bei der Baumwolle zurückbleibt. In Natronlauge von 1,124 spec. Gew. eingetaucht, nahmen 100 Th. trockene Baumwolle bei den verschiedenen Versuchen zwischen 3,08 und 6,83 Th. Natron, also sehr schwankende Mengen auf; bei Anwendung von stärkeren Natronlaugen von 1,342 spec. Gew. und mehr dagegen ziemlich constante Mengen, nämlich zwischen 9,07 und 10,34 (im Mittel von 5 Versuchen 9,68) Theile. In einer Kohlensäureatmosphäre verwandelt sich das aufgenommene Natron in kohlensaures; durch Schwefelsäure wird es vollständig der Baumwolle entzogen; diese nimmt, von Schwefelsäure befreit, aufs Neue Natron auf, wenn man sie wie anfänglich behandelt. Nach der Abscheidung des Natrons behält die Baumwolle die erlittene Zusammenziehung bei, erscheint aber sonst unverändert; sie hat dieselbe Zusammensetzung wie gewöhnliche Baumwolle und bildet ganz wie diese Schiefsbaumwolle. Bei einem Versuch nach obiger Weise mit starker Kalilauge statt Natronlauge nahmen 100 Th. trockener Baumwolle 14,27 Kali auf. Da diese Zahlen sehr nahe gleichen Aequivalenten Lignin und Kali

(1) J. chim. méd. [3] VIII, 66; Dingl. pol. J. CXXIII, 407. — (2) Chem. Soc. Qu. J. V, 17; J. pr. Chem. LVI, 247. — (3) Jahresber. f. 1851, 747.

und die obigen Zahlen gleichen Aequivalenten Lignin und Natron entsprechen, so glaubt Gladstone, dafs die nach Mercer behandelte Baumwolle eine wahre chemische Verbindung mit den Alkalien sei.

Flachsbaumwolle. Hamel (1) weist in einer ausführlichen Zusammenstellung dessen, was über die Entstehung der Fabrikation der »Flachsbaumwolle« bekannt ist, nach, dafs schon in den dreifsiger Jahren ein gewisser Ahnesorge aus Glückstadt dahin gelangt sei, aus den Abfällen von der Zubereitung des Flachses ein baumwolleartiges Product zu fabriciren. Später habe Claussen (2) das Verfahren von Ahnesorge acquirirt und zur Grundlage des ihm patentirten Processes gemacht.

Flachsrösten. Eine Beschreibung der zu Crieve bei Ballibay in Irland ausgeführten Warmwasserröste nach Schenck hat Flandörfer (3) geliefert.

C. Schmidt (4) ergänzte die Beobachtungen Kane's über die Statik des Flachsbaues durch die Untersuchung zweier Röstwasser in Bezug auf die darin sich sammelnden Stoffe aus der Flachspflanze. Das eine *a* war aus dem 6 Meilen südlich von Dorpat liegenden, mit Sümpfen umgebenen Linnajerw-See 1848 geschöpft; es giebt einen schönen weifsen, aber bei windigem Wetter etwas gefärbten Flachs. Das andere *b* war von dem in der Nähe liegenden Kullajerw-See, der von umgebendem Wald gegen Wind geschützt ein immer gleiches Product giebt. Beide Wasser waren klar und farblos und hinterliefsen beim Abdampfen einen bräunlichen Rückstand, der verkohlt mit Säuren aufbrauste. Es enthielt 1 Cubikmeter Wasser nach Grammen :

	a.	b.		a.	b.
Chlor . .	21,85	48,45	Magnesia . . .	1,43	5,98
Schwefelsäure	1,06	2,08	Eisenoxyd . . .	1,36	6,12
Phosphorsäure	2,51	21,01	Sauerstoff der Alkalien .	4,14	12,87
Kalium .	10,20	18,10	Unorganische Stoffe .	66,72	174,68
Natrium .	20,04	54,45	Org. Stoffe u. Ammoniak	68,10	99,62
Kalk . .	4,13	10,67	Wasserfreie Substanz .	134,82	274,30

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 145. — (2) Jahresber. f. 1851, 745. — (3) Aus den Verhandlg. zur Beförderung des Gewerbfleifses in Preufsen 1851, 3. Liefg. in Dingl. pol. J. CXXIII, 59 u. 156. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXIII, 321; Pharm. Centr. 1853, 36.

J. J. Pohl (1) empfiehlt, zur Unterscheidung der vegetabilischen Fasern von den thierischen, das zu untersuchende Fabrikat einige Minuten in eine etwas verdünnte Pikrinsäurelösung einzutauchen und dann sorgfältig auszuwaschen. Die thierischen Fasern nehmen nach dieser Behandlung eine ächte gelbe Farbe an, während die vegetabilischen weifs bleiben. Die Methode sei nicht nur bei Geweben aus verschiedenen Fäden, sondern auch bei Fäden aus beiderlei Fasern praktisch brauchbar, selbst noch bei hellfarbigen, nicht blofs bei weifsen Stoffen. — Nach O. Zimmermann (2) soll die Beimischung von Baumwolle zu Leinen entdeckt werden können, wenn man die Probe des Gewebes 8 bis 10 Minuten in ein Gemisch von 2 Th. Salpeter und 3 Th. englischer Schwefelsäure eintaucht, auswascht, trocknet und mit alkoholhaltigem Aether behandelt. Die beigemischte Baumwolle löse sich alsdann als Collodium auf, die Leinenfaser nicht. Unterscheidung verschiedener Gespinnstfasern.

Löwenthal (3) empfiehlt die S. 736 besprochene Eigenschaft der schwefels. Alkalien, aus Zinnchloridlösungen Zinnoxyd auszufällen, als Mittel, zu färbende Zeuge mit Zinnbeize zu versehen, sowie zur Darstellung von Lackfarben. Beizen mit Zinnlösungen.

Chevreul (4) verglich eine im südlichen Frankreich auf einigen Leguminosen vorkommende Art Cochenille mit der amerikanischen und fand, dafs die erstere sowohl in Bezug auf Färbevermögen, als auch auf die Beständigkeit der Farbe nachstand; nur gewisse ins Orange gehende rothe Farben auf Wolle, aus Cochenille in Verbindung mit Krapp, zeigten sich bei der französischen Cochenille dauerhafter. Cochenille.

Seit einigen Jahren kommt, wie Girardin (5) mittheilt, als *Bixin* ein Orlean in dem Handel vor, der nach einem von du Montel verbesserten Verfahren gewonnen ist, wobei die aus den Orleanfrüchten ausgewaschene Pulpe aus dem Orlean.

(1) Wien. Acad. Ber. IX, 386; Pharm. Centr. 1853, 381. — (2) Arch. Pharm. [2] LXXII, 103; Pharm. Centr. 1852, 832. — (3) J. pr. Chem. LVI, 373; Dingl. pol. J. CXXV, 207. — (4) Compt. rend. XXXIV, 701. — (5) J. pharm. [3] XXI, 174; Dingl. pol. J. CXXIV, 194.

Orlean. Wasser durch ein besonderes, geheim gehaltenes Agens so rasch niedergeschlagen wird, dafs keinerlei chemische Zersetzung des Farbstoffs Platz greifen kann. Girardin fand in diesem Bixin, dessen Färbevermögen er auf das sechs- bis zehnfache des gewöhnlichen Orleans anschlägt: Wasser 9,25, rothen, aus den alkalischen Lösungen durch Säuren fällbaren Farbstoff 44,4, daraus durch Säuren nicht fällbaren Farbstoff 3,01, sonstige in Alkalien unlösliche organische Substanz 39,44, Thonerde 3,08 und Aschenbestandtheile anderer Art 0,82 pC. Girardin schliefst aus dem hohen Thonerdegehalt, der auch bei einigen anderen Analysen von Bixinasche ungefähr drei Viertel ihres Gewichts betrug, das erwähnte, zum Niederschlagen der in Wasser suspendirten Fruchtpulpe dienende Agens sei wahrscheinlich Alaun.

Grüner Pflanzenfarbstoff. Persoz (1) erkennt in einer in China auf Baumwollzeugen gebräuchlichen Farbe eine eigenthümliche, äufserlich dem Indig ähnlich sehende Pflanzensubstanz, welche die Eigenschaft besitzt, mit Thonerde- oder Eisenbeize zubereitete Stoffe ohne Zusatz von Gelb grün zu färben.

Indigfärberei. Nach Guillouet (2) soll die Lebhaftigkeit des Küpenblaus bedeutend erhöht werden, wenn man die damit gefärbten Gewebe in einem geschlossenen Gefäfs gespanntem Dampf von 2 bis 6 Atmosphären Druck aussetzt.

Färben mit Pikrinsäure. Girardin (3) berichtet, dafs nach Laurent's Methode aus Steinkohlentheeröl dargestellte Pikrinsäure in Rouen mit dem besten Erfolg zu hellgelb auf Seide benutzt werde. Auch Warington (4) erkannte in einem zu Hellgelb auf Seide bestimmten Farbmaterial die Pikrinsäure und glaubt, dafs diese Säure wohlfeiler aus dem schon von Stenhouse (5) empfohlenen Harz der *Xanthorrhoea hastilis* sowie der *Xanthorrhoea arborea*, als aus Steinkohlentheeröl, dargestellt werden könne.

(1) Compt. rend. XXXV, 558; Instit. 1852, 335; J. pr. Chem. LVIII, 244. — (2) Aus Technologiste, Décembre 1851, 127 in Dingl. pol. J. CXXIII, 164. — (3) J. pharm. [3] XXI, 30; J. pr. Chem. LV, 384. — (4) Chem. Gaz. 1852, 270; Pharm. Centr. 1853, 16. — (5) Ann. Ch. Pharm. LVII, 84.

Mineralogie.

R. Hermann (1) hat wieder einige neue heteromere Mineralfamilien gebildet. In welcher Ausdehnung er die von ihm aufgestellte Lehre anwendet, ergiebt sich daraus, dafs er z. B. Laumontit und Leonhardit als wasserhaltige Spodumene, Heulandit, Desmin und eine Reihe anderer Zeolithe als wasserhaltige Petalite betrachtet. Allgemeines. Heteromerie.

G. A. Kenngott (2) glaubt aus mehrfachen Vergleichungen isomorpher Substanzen schliefsen zu dürfen, dafs bei diesen dem kleineren spec. Volum die gröfsere Härte und umgekehrt entspreche. Beziehungen zwischen Härte und spec. Volum.

G. Rose (3) hat ein neues Mineralsystem ausgearbeitet, welches er das krystallochemische nennt, weil bei dessen Aufstellung neben der chemischen Zusammensetzung insbesondere die Krystallform der Mineralien berücksichtigt ist. Wie Rose bemerkt, ist das neue System eine weitere Ausführung des schon früher in seiner Aufstellung der Mineralien nach den verschiedenen Krystallsystemen angewandten Princips (4). Das System zerfällt zunächst in die vier Classen: I. Einfache Körper; II. Schwe- Krystallochemisches Mineralsystem.

(1) J. pr. Chem. LVII, 193 u. 276. — (2) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 4, 104. — (3) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem, Leipzig 1852. — (4) G. Rose's Elemente der Krystallographie, 1. u. 2. Aufl.

Krystallochemisches Mineralsystem.

fel-, Selen-, Tellur-, Arsen- und Antimonverbindungen; III. Chlor-, Fluor-, Jod- und Bromverbindungen; IV. Sauerstoffverbindungen, innerhalb welcher die Mineralien nach der Krystallform in Geschlechter und diese nach der chemischen Zusammensetzung in Specien abgetheilt sind. Die drei letzten Classen zerfallen zuvor in Abtheilungen, in welchen die binären, doppelt-binären und mehrfach-binären Verbindungen getrennt stehen, und diese gliedern sich in weitere Unterabtheilungen nach der Verbindungsstufe und Qualität des electronegativen Bestandtheils, nach der Sättigungsstufe der Salze u. s. w. — Rose fügte seinem Systeme eine Reihe werthvoller Bemerkungen bei, die wir in diesem Berichte jedoch nur in soweit wiedergeben können, als sie sich an die Mittheilung neuer Thatsachen knüpfen. Vgl. Arsenikeisen, Arsenikkobalt, Weifsnickelerz, Arsenikkies, Kupferblüthe, Goethit, Cerin, Cyanit, Brevicit.

Künstlich nachgebildete Mineralien.

An bei einem Hüttenprocefs gebildeten, sehr glatten und glänzenden Krystallen von *Zinkoxyd* von der Form ∞ P . P . 0 P bestimmte G. Rose (1) die Neigung von P in den Polkanten = 127° 40′ bis 43′ und machte aufmerksam darauf, dafs der Korund fast denselben Winkel (128° 3′) habe.

Bei der Zersetzung von Manganchlorür durch Wasserdampf in der Rothglühhitze erhielt A. Daubrée (2) *Hausmannit* in Form kleiner regelmäfsig gebildeter Octaëder gleich den natürlich vorkommenden.

Ueber die künstliche Nachbildung von Mineralien vgl. ferner S. 9 bis 12.

Metalloïde. Schwefel.

A. Scacchi (3) hat an Schwefelkrystallen aus den kleinen Schwefeladern in geringer Tiefe unter der Oberfläche der Solfatara in den Phlegräischen Feldern aufser den bereits bekannten Formen P, $\frac{1}{3}$ P, $\frac{1}{5}$ P, $\breve{P}\infty$, $\bar{P}\infty$, ∞ P,

(1) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 64. — (2) Ann. min. [5] I, 124. — (3) Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. IV, 167.

$\infty \breve{P} \infty$ und 0 P noch die Formen $\frac{1}{4}$ P, $\frac{1}{3}$ $\breve{P}$ ∞ und $\breve{P}$ 3 gefunden. Die Neigung von 0 P : $\frac{1}{4}$ P bestimmte er = 123° 29′, von 0 P : $\frac{1}{3}$ $\breve{P}$ ∞ = 147° 27′, von 0 P : $\breve{P}$ 3 = 115° 50′ und von $\bar{P}$ ∞ : $\breve{P}$ 3 = 160° 1′. Für P fand er die Polkanten = 106° 25′ und 85° 5′ und die Mittelkanten = 143° 22′ 40″. — An den Krystallen aus Sicilien fand Scacchi keine der neuen Formen, jedoch entdeckte nach seiner Angabe Giuliano Giordana in der Solfatara von Cattolica Zwillinge nach ∞ P verwachsen. Nach Scacchi ist der Schwefel in der Solfatara nicht Zersetzungsproduct von Schwefelwasserstoff, sondern er steigt in feinen Spalten als Dampf aus sehr grofser Tiefe auf, wohin Luft nicht dringt. Schwefel.

In den feinen Spalten und Höhlungen eines aus Backsteinen erbauten Ofens, worin der Schwefel zur Darstellung englischer Schwefelsäure in einer Fabrik bei Strasburg verbrannt wird, fand A. Daubrée (1) eine Menge bis zu einem Millimeter langer zierlicher, stark glänzender Schwefelkrystalle von der rhombischen Form und der Durchsichtigkeit der natürlich vorkommenden. In einer der Spalten fanden sie sich alle in paralleler Richtung, gleich denen in der Solfatara von Puzzuoli, denen sie zum Verwechseln ähnlich sind. Da diese Krystalle nur zunächst der äufseren Oberfläche des Ofens vorkamen, wo dessen Temperatur nicht über 80° betrug, so mufsten sie sich aus Schwefeldampf abgesetzt haben, und da die Luft bei obiger Temperatur nur sehr wenig Schwefeldampf enthalten kann und die Abkühlung der Luft in den Spalten des Ofens nur sehr langsam vor sich gehen konnte, so waren die günstigsten Bedingungen zur Bildung regelmäfsiger Krystalle vorhanden. Daubrée ist der Ansicht, dafs aller Wahrscheinlichkeit nach die Bildung von Schwefelkrystallen bei gewissen natürlichen Emanationen auf gleiche Weise stattfinde.

(1) Ann. min. [5] I, 121; im Ausz. Arch. ph. nat. XXII, 93.

Schwefel. Nach G. Ulex (1) traf man bei den zur Erweiterung des Hamburger Hafens unternommenen Erdarbeiten bei etwa 18 Fufs Tiefe auf eine 2 bis 3 Schuhe mächtige graue Erdschichte, aus welcher sich eine so bedeutende Quantität Schwefelwasserstoffgas entwickelte, dafs mehrere Arbeiter erkrankten. Bei genauerer Untersuchung dieser aus allerlei Abraum entstandenen und eine Menge Knochen enthaltenden Erde fand sich neben weifsem erdigem Gyps eine grofse Quantität kleiner Drusen mit zierlichen spiegelnden Schwefelkryställchen bis zur Gröfse einer halben Linie. Nach Ulex erklärt sich ihre Bildung, so wie die des Gypses, aus der Zersetzung des Schwefelwasserstoffs bei seinem Zusammentreffen mit dem Sauerstoff der Luft.

Zu Bahar el Saphingue am Ufer des rothen Meeres hat man nach einem Berichte des französischen Consuls Delaporte (2) in Cairo im Jahre 1850 eine sehr bedeutende Solfatare entdeckt, aus welcher man schon in demselben Jahre 12000 metrische Centner Schwefel förderte und im nächsten Jahre die doppelte Ausbeute erwartete.

Diamant. Nach einem Berichte des Capitain Fitzgerald (3) im Dienste des Nizam von Hyderabad hat man dort vor 10 bis 12 Jahren einen sehr grofsen Diamant als solchen erkannt, der als Spielzeug eines Kindes diente, bis dessen Eltern durch ein Gebot von 8 Annas auf den Werth des Steins aufmerksam wurden. Er ist in zwei Stücke zersprungen, wovon das kleinere ($^1/_8$ des Ganzen) von einem indischen Banquier mit 70000 Rupien bezahlt wurde, das gröfsere aber sich im Besitze des Nizam befindet. Es ist 2,45 engl. Zolle lang, 1,35 Zoll breit, 0,92 Zoll dick, und sein Gewicht wird auf 277 Karat geschätzt. Ein anderer grofser Diamant fand sich nach Becke (4) bei der Einnahme von Coocha (Khorâsan) durch die Perser unter

(1) J. pr. Chem. LVII, 330. — (2) Ann. min. [5] I, 599; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 378. — (3) Instit. 1852, 119; Arch. phys. nat. XX, 147. — (4) Athenaeum 1851, 718; Arch. phys. nat. XX, 245; Sill. Am. J. [2] XV, 144.

Abbas Mirza (1832) im Schatze des Reeza Kouli Khan. Er wiegt 130 Karat und seine Form macht es wahrscheinlich, dafs er ehemals mit dem bekannten Kuinur (Koh-i-noor) ein Stück bildete, welches nach Tennant die Gestalt eines verlängerten Rautendodekaëders hatte.

Metalle. Platin und Osmium-Iridium. (Sifserskit.) (Newjanskit.)

Das zuerst von Patterson und von Teschemacher (1) angegebene Vorkommen von Platin und von Osmium-Iridium im Goldsande in Californien hat nun auch A. Genth (2) nachgewiesen. Platin fand derselbe in Form von stahlgrauen abgerundeten Körnern unter Waschgold vom American fork, etwa 30 Meilen von Sacramento-City, und Osmium-Iridium als hexagonale Blättchen von zwischen bleigrauer und zinnweifser Farbe unter einer Sammlung weifser Metallkörner aus Californien. Auf Platinblech erhitzt gaben dieselben starken Osmiumgeruch und zeigten gelbe, orangengelbe und blaue Anlauffarben gleich Stahl. Genth hält das Mineral für Sifserskit ($IrOs_4$), da das bleifarbige Mineral vom Ural beim Erhitzen dieselben Farben zeigt, und er empfiehlt diese Reaction als ein gutes Unterscheidungsmittel des Sifserskits von Newjanskit (IrOs). Nach Genth existiren wahrscheinlich nur diese beiden Verbindungsstufen des Iridiums mit Osmium in der Natur, und es ist das Mineral $IrOs_3$ nur ein Gemenge von jenen.

Platin fand Genth (3) auch beim Schmelzen eines Eisenkies-, Kupferkies- und Bleiglanz-haltigen Thonschiefers aus Lancaster-County mit schwarzem Flufs und Abtreiben des erhaltenen Metallkorns auf der Kapelle, und auf gleiche Weise fand er Spuren von Platin und Silber in Titaneisen aus Glimmerschiefer derselben Gegend.

E. Gueymard (4) hat seine Untersuchungen über das Vorkommen von Platin in den Alpen fortgesetzt (5), und Spuren von Platin und Gold nicht allein in einer grofsen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 698. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 277, aus Proc. Acad. Nat. Soc. Philad. VI, 113; im Ausz. Edinb. Phil. J. LIV, 182. — (3) Pharm. Centr. 1852, 72; J. pr. Chem. LV, 254. — (4) Ann. min. [5] I, 345. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1849, 726.

Anzahl von Erzen, sondern auch in Dolomit, Schwerspath und Eisenspath von verschiedenen Fundorten nachgewiesen.

Gold. Das durch die Zeitungsnachrichten zur allgemeinen Kenntnifs gelangte reiche Vorkommen von Gold in Australien betreffend sind den Parlamentshäusern in London Berichte vorgelegt worden, welche sowohl das Geschichtliche der Entdeckung, als auch nähere Angaben bezüglich der Art des Goldvorkommens enthalten. Nach diesen Berichten, von denen ein Exemplar durch das Ministerium der Landeskultur und des Bergwesens in Wien der k. k. geologischen Reichsanstalt (1) zukam, waren schon in früheren Jahren Angaben über das Vorhandensein von Gold in Neu-Süd-wales von verschiedenen Personen gemacht worden, die aber keine Aufmerksamkeit erregten, bis am 3. April 1851 ein gewisser Hargraves gleich einem H. Smith im vorhergehenden Jahre dem Secretär der Colonie Sidney die Angabe der von ihm aufgefundenen Localität gegen eine Vergütung von 500 L. St. anbot und dieselbe in der That am 30. April zeigte. — Die Goldseifen liegen westlich von Bathurst an den Seitenflüssen und Creeks des Maquarieflusses jenseits der Bergkette, welche an der Ostküste von Australien von Norden nach Süden herabzieht. Das Gold findet sich in abgerundeten Körnern in Sand und Detritus-Ablagerungen (nach E. Montefiore (2) auch krystallisirt und mit Quarz verwachsen, vorzugsweise in einer Schicht blauen oder weifsen Thons), und nur an einer einzigen Stelle, 10 Meilen von Bathurst und etwa 4 Meilen vom Maquarieflufs, fand man Gold (eine Goldmasse von 106 Pfd. Gewicht, 4000 L. St. Werth) in anstehendem Quarz eingewachsen. Das herrschende Gestein wird als Thonschiefer, oder als Glimmerschiefer bezeichnet. Wenige Monate nach der Entdeckung der Goldseifen in Australien fand man auch in Neu-Seeland Gold.

(1) Jahrb. d. k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 1, 148. — (2) Instit. 1852, 428; Jahrb. Min. 1853, 72; Pogg. Ann. LXXXVIII, 176.

W. J. Clarke (1) hatte das muthmafsliche Vorhandensein des Goldes in Australien vorausgesagt und, gestützt auf seine geologischen Forschungen, Nachsuchungen unter dem Meridian von 149° empfohlen. Er machte aufmerksam darauf, dafs gerade 90° westlich von den australischen Goldseifen die am Ural, und weitere 90° westlich die in Californien sind. Gold.

Neue Goldvorkommnisse wurden noch entdeckt in der Provinz Cumana nahe am Golf von Paria und auf Trinidad (2).

Ueber Andrews' Mittheilungen bezüglich des Vorkommens von regulinischem Eisen in basaltischen und metamorphischen Gesteinen vgl. den Bericht über chemische Geologie. Eisen.

Genth (3) hat ein Mineral als Tetradymit erkannt, welches in Begleitung von gediegenem Gold, Magneteisen, Eisenocker, Malachit, Sillimanit und Pistazit auf einem Quarzgang in Davidson-County in Nord-Carolina vorkommt. Es erscheint in weichen biegsamen, dunkel bleigrauen Blättern mit vollkommener Spaltbarkeit nach der Basis. Das spec. Gew. bestimmte Genth = 7,237, und die Analyse ergab folgende procentische Zusammensetzung : Telluride. Tellurwismuth. (Tetradymit.)

Bi	Te	S	Se	Fe	Summe
60,31	33,19	6,17	Spur	0,89	100,56

Nach Abzug des Eisens und von 1,01 pC. Schwefel zur Berechnung von Schwefelkies ergiebt sich hieraus ziemlich genau die bekannte Formel $BiSe_3 + 2 BiTe_3$.

Schon vor längerer Zeit hatte J. F. L. Hausmann (4) unter der Bezeichnung Eisenglanz von Minas Geraes ein ausgezeichnet blätteriges Mineral von Farbe und Glanz des polirten Stahls erhalten, welches sich bei genauerer Untersuchung als ein dem sogenannten Molybdänsilber von Deutsch-Pilsen in Ungarn höchst ähnliches, aber vom

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 118; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 508. — (2) Ann. min. [5] I, 600; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 379. — (3) Pharm. Centr. 1852, 72. — (4) Jahrb. Min. 1852, 698.

Tellurwismuth. (Tetradymit.) Tetradymit verschiedenes Tellurwismuth erwies. Er hält es für identisch mit dem von Kobell beschriebenen und von Damour (1) analysirten Tellurwismuth von St. Jose in Brasilien. Es stellt tafelförmige Combinationen des hexagonalen Prisma's mit der basischen Fläche dar, ist parallel der letzteren ausgezeichnet spaltbar, unvollkommen auch nach den Prismenflächen, und milde. Der Bruch ist nicht wahrnehmbar. In dünnen Blättchen ist es sehr biegsam. Die Farbe ist licht stahlgrau, der Strich gleich dem des Graphits, und auf den spiegelnden Spaltungsflächen besitzt es starken und vollkommenen Metallglanz. Die Härte bestimmte Hausmann = 2,5 und das spec. Gew. = 8,0 bei + 19°. Das Verhalten vor dem Löthrohr stimmte mit dem von Kobell angegebenen überein. Hausmann erhob die Frage, ob das brasilianische Tellurwismuth, das von Deutsch-Pilsen und der Tetradymit als wesentlich verschiedene Mineralien, oder nur als Modificationen einer und derselben Species zu betrachten seien. Er neigt sich der letzteren Ansicht zu, indem er es mit Damour und Dufrénoy für wahrscheinlich hält, dafs sich Wismuth und Tellur in variabelen Mengen miteinander verbinden können (2). Im Falle sich diefs bestätigte, wären nach ihm die drei Mineralien als Formationen einer Mineralsubstanz zu betrachten, welche den Namen Tellurwismuth zu führen hätte, während die drei Formationen als Tetradymit, Eutomit und Bornit (Dana's Bezeichnung des brasilianischen Minerals) zu unterscheiden wären.

Wir geben in nachfolgender Tabelle eine Uebersicht der bis jetzt ausgeführten Analysen des Tellurwismuths auf Aequivalente berechnet, nach Abzug von 0,066 Aeq. Schwefel bei Nr. 2 zur Berechnung von Silberglanz, von 0,368 Selen bei Nr. 6 zur Berechnung von Selen-Eisenkies (?), und von 0,224 Aeq. Schwefel bei Nr. 7 zur Berechnung von Eisenkies.

(1) Ann. ch. phys. [3] XIII, 372. — (2) Dufrénoy Mineralogie, II, 632.

		Analytiker	Bi	Te	S	Se	Te,S,Se
1)	Tellurwismuth v. St. Jose	Damour	1	0,667	0,529	0,100	1,298
2)	Molybdänsilber v. D. Pilsen	Wehrle	1	1,613	0,440	—	2,053
3)	Tetradymit v. Schubkau	Wehrle	1	1,918	1,065	—	2,978
4)	„ „	Berzelius	1	2,051	0,986	—	3,037
5)	„ „	Hruschauer (1)	1	2,006	1,034	—	3,040
6)	„ Whitehall	Fisher (2)	1	2,297	—	0,343 ?	2,640
7)	„ „	Jackson (3)	1	1,977	0,826	—	2,803
8)	„ Davidson-Cty.	Genth	1	1,825	1,138	—	2,963

Tellurwismuth. (Tetradymit.)

Es scheint aus vorstehender Vergleichung hervorzugehen, dafs Tellur, Schwefel und Selen sich gegenseitig vertretend allerdings in festen Verhältnissen mit dem Wismuth verbunden sind. In 1) ist das Verhältnifs von Bi : (Te, S, Se) nahe = 3 : 4, in 2 = 1 : 2 und in dem Tetradymit überall = 1 : 3, oder nahe daran. Vgl. übrigens diesen Bericht für 1850, 25 und 700.

Arsenide. Arsenik-Nickel.

Einen derben Arseniknickel von Allemont analysirte Rammelsberg (4).

Ni	Fe	As	S	Summe
18,71	6,82	71,11	2,29	98,93

Plakodin.

Nach einem an Schnabel gerichteten Schreiben Plattner's (5) vermuthete dieser schon bei der Analyse des Plakodins, dafs derselbe kein Mineral, sondern ein Hüttenproduct sei.

Weifsnickelerz. (Cloanthit.)

Auf Veranlassung von G. Rose (6) analysirte Bull unter Leitung von H. Rose sogenannten Stängelkobalt von Schneeberg (I a und b) und krystallisirtes Weifsnickelerz von Richelsdorf (II), (beide von Breithaupt Cloanthit genannt). Der erstere hatte ein spec. Gew. von 6,537.

	Ni	Co	Fe	Cu	As	Summe
I a	12,04	3,32	6,52	0,94	75,85	98,67
b	11,57	3,38	6,35	0,88	—	—
II	12,25	4,56	6,82	—	76,09	99,72

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1155. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 718. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1850, 700. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 298; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 486; Sill. Am. J. [2] XV, 447. — (5) Pogg. Ann. LXXXV, 461; vgl. Jahresber. f. 1851, 755. — (6) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 52. Wegen II vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1155.

Weifsnickelerz. (Cloanthit.) G. Rose erhob die Frage, ob beide Mineralien als Biarseniate zu betrachten seien, was nach den vorstehenden Analysen keineswegs der Fall sei. In der That ergiebt sich das Aequivalentverhältnifs von R : As aus Analyse I nicht = 1 : 1, sondern = 0,8326 : 1 = 1 : 1,201, und aus Analyse II = 0,8002 : 1 = 1 : 1,249 = 4 : 5, wonach die Formel = 2 (RAs) + R_2As_3 sein würde.

Arsenikkobalt. Auf Veranlassung von G. Rose (1) untersuchte Jäckel unter der Leitung von Heintz einen aus kurzfaserigen, zu kleinkugeligen und unvollkommen nierenförmigen Massen zusammengehäuften Zusammensetzungsstücken bestehenden, fast stahlgrauen Speiskobalt von Schneeberg, dessen spec. Gew. Rose = 6,84 bestimmt hatte.

Co	Fe	Cu	Bi	As	S	Summe
21,21	11,60	1,90	0,04	66,02	0,49	101,26

Wegen des hohen spec. Gew. vermuthet Rose, dafs das Mineral die dem Arsenikeisen entsprechende Kobaltverbindung (Co, Fe) As sei, und führt dieselbe als Arsenikkobalt in seinem neuen Mineralsystem auf.

Arsenikeisen. Wegen der abweichenden Ansichten, welche hinsichtlich der chemischen Constitution des Arsenikeisens bestehen, liefs G. Rose (2) unter H. Rose's Leitung sowohl das Arsenikeisen von Reichenstein in Schlesien (I), als auch das von Schladming in Steiermark (II) durch Weidenbusch von Neuem untersuchen. Das erstere war derb und aus frischem Serpentin ausgebrochen, der nach Rose's Untersuchung zugleich auch Arsenikkies enthielt; das letztere, nach Weidenbusch von 8,67 und 8,71 spec. Gew., stellte kleine stark glänzende silberweifse Kryställchen dar, deren Winkel Rose fast ganz übereinstimmend mit den von Mohs angegebenen fand.

	Fe	As	S	Bergart	Summe
I.	31,51	65,61	1,09	1,04	99,25
II.	26,48	72,18	0,70	—	99,36

(1) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 53. — (2) Ebendaselbst.

Da die Analysen nach Abzug von 5,54 pC. Arsenikkies bei I wieder zu den verschiedenen Formeln Fe_4As_3 und FeAs führen, so glaubt Rose, dafs vielleicht zwei verschiedene Specien Arsenikeisen existiren, hält aber fortgesetzte Untersuchungen, namentlich über die Krystallform des Arsenikeisens von Reichenstein nöthig, von welchem kleine, etwas deutlichere Krystalle nach seiner Beobachtung nicht die Form des Arsenikeisens, sondern die des Arsenikkieses hatten. Arsenikeisen.

Den vorhin erwähnten Arsenikkies aus dem Serpentin von Reichenstein in Schlesien fand Weidenbusch (1) wie folgt zusammengesetzt (das spec. Gew. bestimmte er = 5,896 und 5,893): Arsenikkies.

	Fe	As	S	Bergart	Summe
I.	33,08	45,92	19,26	1,97	100,23
II.	34,29	45,29	18,34	1,25	99,17
III.	33,50	46,60	19,90	—	100,00

F. A. Römer (2) hat ein vom Scheidsteiger Mummenthey auf der Halde der Grube Charlotte bei Clausthal entdecktes und später auch in der Grube anstehend gefundenes Mineral als Selenquecksilber bestimmt. Nach B. Kerl, der dasselbe analysirte, besitzt es eine dunkel bleigraue, der des Fahlerzes ähnliche Farbe, starken Metallglanz, unveränderten Strich, muschligen bis unebenen Bruch, und zeigt keine deutlichen Spaltungsflächen. Die Härte des etwas spröden Minerals bestimmte Kerl = 2,5, und das spec. Gew. fand er wegen geringer Beimengungen von Quarz und zuweilen Kupferkies zwischen 7,1 und 7,37 schwankend. Selenide und Sulfuride. Selenquecksilber.

In der Glasröhre erhitzt zerknistert es, schmilzt unter Aufblähen und verflüchtigt sich vollständig unter Absatz eines schwarzen, in weiterer Entfernung von der Probe braunrothen Sublimats. In der offenen Glasröhre erhitzt giebt es in weiterer Entfernung von beiden vorigen Subli-

(1) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 56. — (2) J. pr. Chem. LVII, 470.

Selenquecksilber. maten noch ein weifses, zuweilen Tröpfchen bildendes Sublimat von selenigs. Quecksilberoxyd.

Vor dem Löthrohr verflüchtigt es sich auf der Kohle mit azurblauer Färbung der Flamme, unter Absatz eines stahlfarbigen, etwas metallglänzenden, dunkelbraun gesäumten Beschlags, welcher in der Reductionsflamme mit azurblauem Scheine verschwindet. Königswasser zersetzt das Mineral in der Hitze vollständig. Die Analyse gab :

	Hg	Se	Fe	S	Quarz	Summe
I.	65,52	21,28	2,14	0,35	10,28	99,57
II.	72,26	24,05	0,45	0,12	2,86	99,74

oder nach Abzug der Beimengungen 75,11 Hg und 24,39 Se bei I und 74,82 Hg und 24,90 Se bei II, woraus Kerl die Formel HgSe berechnete. Kerl hob hervor, dafs diefs das erste reine Selenquecksilber ist, welches man gefunden.

Zinkblende. (Marmatit.) C. Bechi (1) analysirte krystallisirte (I) und derbe (II) Zinkblende von Bottino bei Seravezra in Toscana :

	S	Zn	Fe	Cd	Eisenkies	Summe
I.	32,11	50,90	11,44	1,22	0,75	96,42
II.	33,65	48,11	16,23	—	—	97,99

Zinnober. Nach einem Berichte des französischen Generalconsuls Dillon (2) in Californien giebt es wohl in der ganzen Welt keine an Quecksilberlagerstätten so reiche Gegend als die von St. José in Californien. Die Gruben von Neu-Almaden werden von einer Gesellschaft von Engländern, Amerikanern und Mexikanern, welche ein Kapital von 2,500,000 Franken zusammengeschossen haben, ausgebeutet. Sie gewinnen durchschnittlich 10000 metrische Centner Quecksilber jährlich, öfters 6000 Pfd. per Tag, welches meistens nach Chili, Peru und Mexiko geht (3).

Rittingerit. F. X. M. Zippe (4) hat ein neues, zur Familie der Blenden gehöriges Mineral beschrieben, welches von J. F.

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 61; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 334; Pharm. Centr. 1853, 355. — (2) Ann. min. [5] I, 597. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1158 und f. 1851, 757. — (4) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 4, 121; Wien. Acad. Ber. IX, 345; im Ausz. Jahrb. Miner. 1852, 956.

Vogl auf dem Geistergang, der Eliaszeche bei Joachimsthal, in Begleitung von Rothgiltigerz, Silberglanz, gediegenem Silber, Speiskobalt, Eisenkies und anderen Mineralien gefunden und als *Rittingerit* bezeichnet wurde. Es erscheint in sehr kleinen, dem monoklinometrischen System angehörigen Krystallen, an denen die Formen 0 P; $\frac{1}{2}$ P; $\pm$ P; $\pm$ 6 P und ∞ P beobachtet wurden. Die von J. Schabus ausgeführte Messung ergab für $-$ P 140°1′ und für ∞ P 126°18′; den Winkel α (in der Ebene der kürzeren Diagonale liegend) bestimmte Zippe = 88°26′. Die spröden Krystalle sind nach 0 P unvollkommen spaltbar, zeigen muscheligen Bruch und sind metallähnlich diamantglänzend. Ihre Farbe ist auf 0 P schwärzlich-braun bis bräunlichschwarz, auf den übrigen Flächen eisenschwarz, und öfters sind sie bunt angelaufen. In der Richtung der Axe sind sie durchscheinend, mit dunkel honiggelber, in's Hyazinthrothe geneigter Farbe. Der Strich ist orangegelb, die Härte = 2,5 bis 3. Das spec. Gew. und die quantitative chemische Zusammensetzung konnten aus Mangel an Material nicht ermittelt werden. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral sehr leicht und giebt unter Entwickelung von Arsenikdämpfen ein ansehnliches Korn von reinem Silber. Zippe vergleicht das Mineral mit der Feuerblende und mit dem Xanthokon, von denen es sich jedoch hinsichtlich seiner Spaltungsrichtung und Krystallform wesentlich unterscheidet. Rittingerit.

C. Bechi (1) analysirte folgende antimonhaltige Bleiglanze aus Toscana: I grobkörnigen von Bottino bei Seravezra; II und III feinkörnigen von gleichem Fundorte; IV feinkörnigen von Argentiera in Val di Castello und V in Octaëdern krystallisirten Bleiglanz von 6,932 spec. Gew. und von dem Ansehen des Bleischweifs, gleichfalls von Argentiera. Bleiglanz. (Jargionit.) (Steinmannit.)

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 60; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 382; Pharm. Centr. 1853, 353.

Bleiglanz. (Jargionit.) (Steinmannit.)

	S	Pb	Sb	Fe	Cu	Zn	Ag	Summe
I.	12,84	80,70	3,30	1,37	0,44	0,02	0,32	98,99
II.	15,24	78,23	4,43	1,82	Spur	—	0,48	100,20
III.	15,50	78,28	2,45	2,81	—	—	0,56	99,60
IV.	16,78	72,44	4,30	1,85	4,25	—	0,65	100,27
V.	15,62	72,90	5,77	1,77	1,11	1,33	0,72	99,22

Der letztere Bleiglanz, früher Jargionit genannt, ist nach Bechi wahrscheinlich Steinmannit.

Kupferglanz. In einem Kupferglanz von Monte Catini in Toscana fand C. Bechi (1) 20,50 pC. Schwefel, 76,54 Kupfer und 1,75 Eisen.

Carrolit. Mit dem Namen *Carrolit* bezeichnete W. L. Faber (2) ein von Booth erhaltenes, in Begleitung von Buntkupfererz auf einem Kupferkiesgange zu Finksburg, Carrol-County in Maryland vorkommendes Mineral. Es erscheint in homogenen, undeutlich spaltbaren, leicht zerbrechlichen, zinnweifsen bis stahlgrauen metallglänzenden Massen mit eisenschwarzem Strich und unebenem, ins Muschlige gehendem Bruch. Die Härte bestimmte Faber = 5,5 und das spec. Gewicht = 4,58. Krystalle wurden noch nicht beobachtet, Faber vermuthet aber, dafs das Mineral dem rhombischen Systeme angehöre. Vor dem Löthrohr reagirt es auf Schwefel, Arsen, Kobalt und Kupfer. Die Analyse ergab :

S	As	Co	Ni	Cu	Fe	Unlösl.	Summe
27,039	1,815	28,502	1,500	32,988	5,311	2,145	99,300

Nach Abzug des Nickels und Arsens, sowie des Eisens, nebst 3,468 pC. Schwefel zur Berechnung von Kupfernickel und von Magnetkies, welcher letztere sich durch Chlorwasserstoffsäure oder vermittelst des Magnets ausziehen läfst, ergiebt sich das Verhältnifs der Aequivalente von S : Co : Cu = 3 : 1,967 : 2,118, welches zu der von Faber aufgestellten Formel $2\,CoS + Cu_2S$ führt.

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 61; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 333; Pharm. Centr. 1853, 354. — (2) Sill. Am. J. [2] XIII, 418; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 383; Jahrb. Miner. 1853, 181; Arch. ph. nat. XXI, 71.

Bei der Analyse eines körnigen, stellenweise mit Kupferkies, Hornblende, schwarzem Turmalin gemengten nickelhaltigen Magnetkieses von Gap Mine, Lancaster-County in Pennsylvanien, erhielt M. H. Boye (1) folgende Resultate : Magnetkies.

Fe	Ni	Cu	Pb	S	As	Unlösl.	Summe
41,34	4,55	1,30	0,27	24,84	1,70	25,46	99,46

In demselben Magnetkies fand A. Genth (2) nur 2,9 pC. Nickel. In dem begleitenden Kupferkies und Eisenkies fand sich kein Nickel.

Albr. Müller (3) hat bei Gelegenheit der Beschreibung einer Krystalldruse von Eisenkies aus verhärtetem Mergel von Bretzwyl im Kanton Basel Betrachtungen über die Aehnlichkeit von Eisenkies und Wasserkies hinsichtlich ihrer Winkelverhältnisse mitgetheilt. Eisenkies und Wasserkies.

W. Mrazek (4) analysirte Buntkupfererz I von Pizaje in Oberkrain, und C. Bechi (5) analysirte Buntkupfererz, sowie Kupferkiese von folgenden Fundorten in Toscana : Buntkupfererz und Kupferkies.

Buntkupfererze : II, III, IV vom Monte Catini; V von Miemo; VI von Ferriccio; VII von Castagno; VIII von der Rocca a Sillano; IX von l'Impruneta; X vom Monte Castelli; XI von Les Campanne Vecchie.

Kupferkiese : I von Castellina Morrit; II von Les Campanne Vecchie; III vom Val Castrucci; IV von Ferriccio; V von Monte Catini; VI von Riparbella, VII von Campiglia.

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 219; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 252; Pharm. Centr. 1852, 838. — (2) Pharm. Centr. 1852, 78; J. pr. Chem. LV, 254. — (3) Jahrb. Miner. 1852, 489, aus Verhdl. der Baseler naturf. Gesellschaft IX, 37. — (4) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrgang III, Nr. 1, 162. — (5) Sill. Am. J. [2] XIV, 61; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 333; Pharm. Centr. 1853, 354.

Buntkupfererz und Kupferkies.

	S	Cu	Fe	Gangart	Summe
Buntkupfererze :					
I.	22,32	60,11	8,20	9,91	100,54
II.	24,92	55,88	18,02	—	98,82
III.	28,36	59,47	18,86	0,75	97,44
IV.	23,41	59,67	13,86	2,68	99,62
V.	23,98	60,16	15,08	—	99,22
VI.	24,70	60,00	15,88	—	100,58
VII.	24,10	52,28	18,19	4,74	99,31
VIII.	20,01	46,70	13,70	18,35	98,76
IX.	21,04	46,30	15,60	16,50	99,44
X.	22,03	58,27	12,13	7,56	99,99
XI.	18,08	45,13	11,12	25,75	100,08
Kupferkiese :					
I.	30,07	27,54	38,80	3,45	99,86
II.	30,34	18,00	43,33	8,62	100,29
III.	35,61	34,09	30,29	—	99,99
IV.	41,30	15,96	38,48	4,25	99,99
V.	36,15	32,78	29,75	0,86	99,54
VI.	30,09	27,54	38,83	3,25	99,71
VII.	34,03	31,30	34,67	—	100,00

Dimorphin. Das in diesem Berichte für 1851, S. 756 und 884 nur kurz erwähnte neue, von Scacchi Dimorphin genannte Schwefelarsen hat derselbe (1) auf Gesteinsspalten in der grofsen Fumarole der Solfatara in den Phlegräischen Feldern entdeckt, wo dasselbe stets krystallisirt und meistens in Begleitung von Realgar vorkommt. Eine nicht genaue Analyse ergab 24,55 pC. Schwefel, wonach dem Mineral die Formel As_2S_3 zukäme. Die höchstens ½ Millimeter langen pomeranzengelben, durchscheinenden bis durchsichtigen Krystalle gleichen im äufseren Ansehen sehr dem Auripigment, wofür sie Scacchi anfangs auch hielt; sie unterscheiden sich jedoch von diesem durch Sprödigkeit, Mangel an Spaltbarkeit und starken Diamantglanz, sowie dadurch, dafs sie bei der Lösung in Kalilauge einen braunen Rückstand hinterlassen. In Salpetersäure lösen sie sich bei gelinder Wärme vollständig. Geschmolzen ist das

(1) Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. IV, 173 und J. pr. Chem. LV, 56, an beiden Orten ausführlichere Auszüge aus A. Scacchi Memorie gelogiche sulla Campania, Mem. III. (1849).

Mineral roth, verbreitet einen angenehmen Geruch und bleibt nach dem Erkalten noch einige Tage lang roth und durchsichtig. In stärkerer Hitze wird es braun, giebt viele gelbe Dämpfe und verbrennt endlich, ohne einen Rückstand zu hinterlassen. Das spec. Gew. bestimmte Scacchi = 3,58; er glaubt jedoch, dafs dasselbe etwas höher anzunehmen sei. Die Krystalle gehören dem rhombischen Systeme an und sind gleich denen des Humits nach zwei verschiedenen Typen gebildet, deren Axenverhältnisse sich nicht auf einfache Weise von einander ableiten lassen. Die am häufigsten vorkommenden Krystalle des ersten Typus stellen prismatische Combinationen der Formen $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \infty P . \infty \breve{P} 2 . P . \breve{P} \infty$ und $0 P$ dar, während die Krystalle des zweiten Typus pyramidalen Habitus besitzen und Combinationen der Formen $P . \breve{P} \infty . \bar{P} \infty . \infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty$ und $\infty \breve{P} 2$ sind. Bei den ersteren ist das Verhältnifs der Axe zur Makrodiagonale und Brachydiagonale = 1 : 1,287 : 1,153, und bei den letzteren = 1 : 1,658 : 1,508. Bei den Krystallen beider Typen stehen die Seitenaxen nahe in gleichem Verhältnifs zu einander, während sich ihre Hauptaxen nahe = 9 : 7 verhalten. (Setzt man die Makrodiagonale = 1, so tritt dies deutlicher hervor. Das obige Axenverhältnifs ist dann für die Krystalle des ersten Typus = 0,777 : 1 : 0,895, und für die Krystalle des zweiten Typus = 0,603 : 1 : 0,909.) — J. D. Dana (1) ist der Ansicht, dafs die Hauptaxe der Krystalle des zweiten Typus = 0,654 angenommen und dann P und $\breve{P} \infty$ des ersten Typus auf P des zweiten Typus als Grundgestalt bezogen mit $\frac{5}{4} P$ und $\frac{5}{4} \breve{P} \infty$ bezeichnet werden dürften. — Die Messung, welche Scacchi wegen der Kleinheit der Krystalle und wegen ihrer nicht vollkommen spiegelnden Flächen nur annähernd genau ausführen konnte, ergab an den Krystallen des ersten Typus folgende Winkel : $0 P : P = 130^{\circ} 40'$ *; $0 P : \breve{P} \infty$

Dimorphin.

(1) Sill. Am. J. [2] XV, 432.

Dimorphin. = 141° 55′; ∞ P = 83° 40′ *; ∞ P̆ 2 = 121° 41′, beide im makrodiagonalen Hauptschnitt; P = 111° und 119° 2′ in den Polkanten. An den Krystallen des zweiten Typus fand Scacchi P = 126° 29 und 120° 40′ * in den Polkanten; P : P̄ ∞ = 153° 20′ *; P : P̆ ∞ = 150° 18′; ∞ P̄ ∞ : P̄ ∞ = 123° 32′; P̆ ∞ = 117° 42′ im brachydiagonalen Hauptschnitt; P̄ ∞ = 112° 41′ und ∞ P̆ 2 = 121° 48′, beide im makrodiagonalen Hauptschnitt. (Die mit * bezeichneten Winkel benutzte Scacchi als Leitwinkel.) Scacchi machte aufmerksam darauf, dafs der Winkel von P̆ ∞ an den Krystallen des zweiten und der von ∞ P an den Krystallen des ersten Typus nahe mit den Winkeln von ∞ P und P̄ ∞ am Auripigment übereinstimmen, dafs aber diese Formen an beiden Mineralien eine verschiedene Lage haben. (Stellt man nämlich P̄ ∞ des Auripigments parallel mit ∞ P des Dimorphins, so erhält ∞ P des Auripigments die Lage von P̄ ∞ des Dimorphins statt von P̆ ∞.)

Realgar. A. Scacchi (1) hat an kleinen, sehr flächenreichen Krystallen von Realgar aus der grofsen, Bocca della solfatara genannten Fumarole in den Phlegräischen Feldern die neuen Formen o^3 und r^4 gefunden. (= ∞ P 4 und — P 2 auf die von Naumann gewählte Grundgestalt und Normalstellung bezogen.) Als neu giebt er auch $o\frac{1}{3}$ (= ∞ P$\frac{3}{2}$) an, diese Form ist aber schon von Mohs angeführt. — Den Neigungswinkel von ∞ P ∞ : ∞ P 4 bestimmte Scacchi = 161° 50′, den von 0 P : — P 2 = 161° 40′ und den von (∞ P ∞) : — P 2 = 100° 38′, woraus — P 2 im klinodiagonalen Hauptschnitt = 158° 44′ folgt. (Das Prisma ∞ P 4 hat Referent an fast durchsichtigen, sehr gut spiegelnden Krystallen von Kapnik ebenfalls gefunden.)

Antimonglanz. In einem Antimonglanz von Nicaragua C. O. fand Witting (2) 0,5782 pC. Silber und 0,000044 Gold.

(1) Zeitschrift d. deutschen geolog. Gesellsch. IV, 170, aus Memorie geologiche sulla Campania, Mem. III (1849). — (2) Pharm. Centr. 1852, 122, aus Keller und Tiedemann's Nordam. Monatsber. III, 486.

C. Bechi (1) analysirte die folgenden Blei-Sulfantimonite von nicht näher angegebenen Fundorten in Toscana: I haarförmigen und II nadelförmigen Heteromorphit; III derben und IV nadelförmigen Boulangerit; V haarförmigen Jamesonit, und VI ein neues, hierher gehöriges, als Meneghinit bezeichnetes, stark glänzendes Mineral von faserigem Gefüge : Blei-Sulfantimonite. (Heteromorphit.) (Boulangerit.) (Jamesonit.) (Meneghinit.)

	S	Sb	Pb	Cu	Zn	Fe	Summe
I.	18,39	30,18	47,68	1,11	1,08	0,25	98,69
II.	19,25	29,24	49,31	2,00	0,21	—	100,01
III.	17,99	26,08	53,15	1,24	1,40	0,35	100,21
IV.	17,82	26,74	55,39	1,25	0,08	0,23	101,51
V.	20,53	32,15	43,38	1,24	1,73	0,94	99,97
VI.	17,52	19,28	59,21	3,54	—	0,34	99,89

Für den Meneghinit berechnete Bechi die Formel 4 PbS + SbS_3.

Auf einem Grauspiefsglanzerz führenden Kupferkiesgange bei Lalaye im Unterelsafs hat man Berthierit gefunden. Nach A. Daubrée's (2) Untersuchung enthält derselbe Antimon und Eisen im Verhältnifs von 82 : 18, wonach derselbe aus gleichen Aequivalenten Schwefelantimon und Schwefeleisen zusammengesetzt ist, wie der von Bräunsdorf und von Anglar. Er enthält aufserdem noch etwas Arsenik und Zink. Berthierit.

C. Hauer (3) analysirte 5 Varietäten von derbem quecksilberhaltigem Fahlerz von Poratsch bei Schmölnitz in Ungarn (I, II, III, IV, V), C. Bechi (4) krystallisirtes Fahlerz von Angina im Val di Castello in Toscana (VI), und nach J. M. Leitao (5) gab ein Fahlerz von der Grube Mensula bei Calcena unweit Saragossa bei der Analyse im Laboratorium der *école des mines* in Paris die neben VII stehenden Resultate : Fahlerz.

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 60; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 332; Pharm. Centr. 1853, 353. — (2) Ann. min. [5] I, 123; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 443. — (3) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 4, 98. — (4) Sill. Am. J. [2] XIV, 60; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 332; Pharm. Centr. 1853, 353. — (5) Ann. Min. [5] I, 112.

Fahlerz.

	Spec. Gew.	S	Sb	As	Cu	Zn	Fe	Ag	Hg	Summe
I.	4,605	25,90	26,70	Spur	36,59	—	7,11	0,11	3,07	99,48
II.	4,762	19,38	33,33	Spur	34,23	—	9,46	0,10	3,57	100,07
III.	5,107	24,37	25,48	Spur	30,58	—	1,46	0,09	16,69	98,67
IV.	4,733	24,89	30,18	Spur	32,80	—	5,85	0,07	5,57	99,36
V.	4,582	22,00	31,56	Spur	39,04	—	7,38	0,12	0,52	100,62
VI.	—	24,14	26,52	—	37,71	6,23	1,68	0,45	3,08	99,71
VII.	—	24,30	(25,50	)	38,20	—	5,90	—	—	93,90 †)
VIII.	—	27,25	14,77	9,12	41,17	2,24	4,66	—	0,001	99,21

†) nebst 3,30 pC. Gangart, 0,60 pC. Blei und Spuren von Zinn.

Nach einer Mittheilung der Bergbeamten von Muzaïa aux mines in Algier an Schwarzenberg (1) hat das dort geförderte Fahlerz die neben VIII stehende Zusammensetzung.

Wasserfreie Oxyde. Rothkupfererz.

In derbem Rothkupfererz von Les Campanne Vecchie in Toscana fand C. Bechi (2) 88,78 pC. Kupfer und 11,22 pC. Sauerstoff, und in krystallisirtem Rothkupfererz von Elba, welches mit 3 pC. metallischem Kupfer gemengt war, 86,12 Kupfer und 10,88 Sauerstoff.

Kupferblüthe.

Bekanntlich hat Kenngott (3) angegeben, dafs die nadelförmigen Krystalle der Kupferblüthe rhombische Prismen mit abgestumpften Kanten seien, während Suckow darin hexagonale Prismen mit rhomboëdrischen Spaltungsrichtungen sah. Nun hat G. Rose (4) gefunden, dafs wenigstens die Kupferblüthe von Nischne-Tagilsk bestimmt dem regelmäfsigen System angehört, indem die feinen Nadeln nichts anders sind, als in der Richtung einer Würfelzone verlängerte Combinationen von $\infty O \infty . O . \infty O$, welche nach den drei rechtwinkligen Axen mit einander verwachsen sind. Auch die feinen Nadeln von Rheinbreitenbach, welche nicht wie die von Nischne-Tagilsk gemessen werden konnten, erschienen unter dem Mikroscop als scheinbar quadratische, mehr oder weniger plattgedrückte

(1) Zeitschrift der deutschen geol. Gesellsch. IV, 654. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 61; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 333; Pharm. Centr. 1853, 355. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 727. — (4) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 62.

Prismen. Rose läfst es dahin gestellt sein, ob zu Rheinbreitenbach neben den verlängerten Hexaëdern doch auch noch hexagonale Prismen vorkommen.

H. Müller (1) hat schwarzen Rutil (Nigrin) im Gneifs-Glimmerschiefer zwischen Hohenthann und Thannhausen in der Oberpfalz entdeckt. Er erscheint in einzelnen schwarzen Körnern und abgeschliffenen Krystallen von der Form des Rutils, mit diamantglänzenden Bruchflächen. Das Pulver ist grauschwarz, das spec. Gew. = 4,56. Eine Analyse ergab 86,2 Titansäure und 14,2 Eisenoxydul. Durch wiederholte Versuche hat sich Müller überzeugt, dafs das Eisen als Oxydul vorhanden ist. Rutil. (Nigrin.)

J. E. Teschemacher (2) hat am Eumanit (Brookit) einige Winkel mit nahe gleichem Resultate gemessen, wie Shepard und Dana (3). Eumanit.

In der Mineraliensammlung des Dr. Holmes fand T. S. Hunt (4) ein in Quarz, Feldspath und Hornblende eingewachsenes, von Monroe in New-York stammendes Mineral, welches Holmes von Dr. Horton unter der Bezeichnung Ilmenit erhalten hatte. Es stellt eisenschwarze, oft etwas broncefarbige, halbmetallisch glänzende, plattgedrückte und öfters an den Ecken und Kanten abgestumpfte reguläre Octaëder dar, welche den Kanten parallel zart gestreift sind und Spuren von Spaltbarkeit erkennen lassen. Ihr Bruch ist muschelig, der Strich purpurbraun, die Härte = 6 und das spec. Gew. = 5,33. Magnetismus zeigt das Mineral nicht. Hunt bestimmte dasselbe hiernach als Martit (5), dessen Existenz als wahre Mineralspecies und damit die Dimorphie des Eisenoxyds er nunmehr für erwiesen hält, während man bekanntlich den Martit seither als eine Pseudomorphose nach Magneteisen betrachtete. Martit.

(1) Correspondenzblatt des zool.-min. Ver. in Regensburg 1852, 75; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 183; Jahrb. Miner. 1852, 367. Hinsichtlich Ladrey's Ansichten über die Beziehungen zwischen den Formen des Rutils, Anatases und Brookits vgl. S. 14. — (2) Sill. Am. J. [2] XIII, 117. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 760. — (4) Sill. Am. J. [2] XIII, 370. — (5) Vgl. Breithaupt's Handbuch der Miner. III, 788.

Braunit. A. J. Scott (1) analysirte zwei dem Psilomelan im äufseren Ansehen ähnliche, harte, bläulich-schwarze, stark metallglänzende Manganerze, das eine von Vizianagram (I), das andere von Bimlapatam (II) in Ostindien, die er von A. Hunter in Madras erhielt. Das erstere kommt in unregelmäfsig gestalteten Massen, zuweilen von mehreren Tonnen Gewicht, in einer dort Laterit genannten Felsart vor, und soll unvollkommen rhomboëdrisch (rhombohedral) spaltbar sein (pyramidal?). Das Pulver ist dunkel bräunlich-schwarz, das spec. Gew. = 4,50. Ganz ähnliche Eigenschaften zeigt das zweite Erz.

	SiO_3	MnO, Mn_2O_3	Fe_2O_3	MgO	CaO	O	HO	Summe
I.	8,30	73,78	12,91	2,33	—	1,86	0,53	99,71
II.	9,09	76,17	11,72	0,66	1,24	0,65	0,43	99,96

Scott hält das Mineral für zum Marcelin gehörig und läfst es unentschieden, ob man es mit jenem als ein Silicat, oder als unreinen Braunit zu betrachten habe. (Im ersten Fall würde es die unwahrscheinliche Formel 6 R_2O_3, SiO_3 bekommen, aber die grofse Menge von Manganoxyd und die Blätterdurchgänge? sprechen für die letztere Ansicht.)

Eine Probe dichten Braunits von Elba fand C. Bechi (2) wie folgt zusammengesetzt :

O	MnO	Fe_2O_3	BaO	SiO_3	HO	Summe
3,08	88,31	4,75	1,02	0,75	2,08	99,99

Quarz. A. Kenngott (3) theilte ein Verzeichnifs derjenigen Mineralien mit, welche als Einschlüsse in Quarzkrystallen vorkommen.

Eisen-amianth. Bei der Analyse einer Probe sogenannten Eisenamianths, der sich als eine kurz und parallelfaserige, seidenglänzende, schneeweifse und sehr weiche Masse in einer Eisensau von der Alsberger Hütte in Westphalen gefunden hatte, erhielt C. Schnabel (4) 98,13 pC. Kieselsäure, 1,24 Thonerde, 0,46 Kalk und Spuren von Eisen und Manganoxydul.

(1) Edinb. Phil. J. LIII, 277; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 836; Sill. Am. J. [2] XV, 444. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 62. — (3) Wien. Acad. Ber. IX, 402. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 462; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 116; Pharm. Centr. 1852, 720.

Antimonoxyd. (Cervantit.)

Bei der Analyse eines in dünnen Krystallnadeln zusammen mit Antimonglanz bei Pereta in Toscana vorkommenden Antimonoxyds erhielt C. Bechi (1) folgende Resultate :

Sb	Fe	O	Gangart	Summe
78,83	1,25	19,47	0,75	100,30

Nach Abzug von 0,13 Sauerstoff zur Berechnung von Eisenoxyd ergiebt die Analyse 3,956 = 4 Aequivalente Sauerstoff auf 1 Aeq. Antimon, wonach das Mineral wasserfreies antimons. Antimonoxyd und seiner Zusammensetzung nach identisch mit dem von Dufrénoy (2) analysirten Antimonoxyd von Cervantes in Spanien (Dana's Cervantit) ist.

Wasserhaltige Oxyde. Jaspopal.

Schnabel (3) und von der Mark (4) haben folgende Varietäten von Jaspopal (5) und von Verwitterungsproducten derselben aus den Trachyten des Siebengebirges am Rhein analysirt : I dunkelbraunen glänzenden Opal von der Rosenau, II gelben, mit dem vorigen in Streifen wechselnden Opal, III eine gelbliche, zerreibliche, matte, nierenförmig auf dem glänzenden Opal sitzende Masse, IV eine ähnliche, gleichfalls von dem ersteren Handstück abgeschlagene Masse, V Jaspopal aus dem Gange im Hohlwege am Langenberg, VI desſsgleichen von der Casseler Heide, VII einen wenigglänzenden, leberbraunen Jaspopal vom Stenzelberg, VIII erdigen, gelblich-weiſsen, noch muschligen Bruch zeigenden Jaspopal vom gleichen Fundorte, IX gelbbraunen, stark glänzenden Jaspopal von ausgezeichnet muschligem Bruch von der Rosenau, und X eine auf letzterem Opale sitzende weiſsliche Verwitterungsrinde. Der Glühverlust betrug bei I 5,65, bei II 5,61, bei III 5,22, bei IV 5,60, bei V 5,11, bei VI 4,83, bei VII

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 61; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 334; Pharm. Centr. 1853, 355. — (2) Dufrénoy, Traité de Minéralogie II, 654. — (3) Verhandlungen des naturhist. Vereins der preuſs. Rheinlande, Jahrg. IX (1852), 377. — (4) Daselbst 459 u. 561. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1851, 762.

Jaspopal. 5,67, bei VIII 7,02, bei IX 5,61 und bei X 5,08 pC. – Die Analysen I bis IV sind von Schnabel, die übrigen von von der Marck ausgeführt, und überall sind die Resultate nach Abzug der Glühverluste auf 100 Theile berechnet :

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO
I.	—	93,33	0,83	5,50	0,26	0,08	—
II.	—	96,23	0,76	3,01	Spur	Spur	—
III.	—	91,69	1,01	7,30	Spur	Spur	—
IV.	—	85,31	10,27	4,01	0,18	—	0,23
V.	2,11	91,19	1,02	7,45	—	0,20	0,14
VI.	2,08	90,63	1,74	7,00	Spur	0,63	—
VII.	2,09	93,58	0,33	5,92	—	0,17	Spur
VIII.	2,04	91,44	0,89	7,06	—	0,34	0,27
IX.	2,09	97,26	0,15	2,28	—	0,19	0,12
X.	2,06	94,53	0,29	5,00	—	0,18	?

Zinkocker. In einem neben Franklinit auf Zinkblende zu Bottino bei Serravezra in Toscana vorkommenden Verwitterungsproduct fand C. Bechi (1) 31,72 pC. Zinkoxyd, 47,45 Eisenoxyd und 20,82 Wasser.

Goethit. Auf Brauneisenstein von der Eisenzeche bei Eiserfeld unweit Siegen, dem bekannten Fundorte des Goethits, hat G. Rose (2) deutlich bestimmbare Goethitkryställchen gefunden. Es sind Combinationen von $\infty \breve{P} \infty . \infty \bar{P} \infty . \breve{P} \infty . n \bar{P} \infty$, welche ihre tafelförmige Gestalt gleich dem Nadeleisenerz von Clifton durch Vorherrschen von $\infty \breve{P} \infty$ haben und ihr spiefsiges Ansehen von dem Doma $n \bar{P} \infty$, dessen Neigungswinkel Rose = 42° bis 43° im makrodiagonalen Hauptschnitt bestimmte. Den Neigungswinkel des Doma's $\breve{P} \infty$ fand er im brachydiagonalen Hauptschnitt = 117°45', also übereinstimmend mit demselben Winkel am Nadeleisenerz. Spaltbarkeit zeigte sich nach $\infty \breve{P} \infty$ von gleicher Vollkommenheit, wie beim Nadeleisenerz.

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 62; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 334; Pharm. Centr. 1853, 355. — (2) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 70.

W. Haidinger (1) hat ein dem Gummierze ähnliches, aber von diesem in Farbe und chemischer Zusammensetzung etwas verschiedenes Mineral beschrieben, welches von J. F. Vogl auf dem Fluthergang der Eliasgrube bei Joachimsthal entdeckt wurde, wo es eine Kluftausfüllungsmasse von einem Fuſs Länge und $\frac{1}{2}$ Fuſs Breite bildete. Das Mineral ist amorph, plattenförmig, von kleinmuschligem bis unebenem Bruch, in's Glasglänzende geneigtem Fettglanz, dunkel röthlich-brauner, an den dünnsten Kanten in's Hyazinthrothe geneigter Farbe und von mattem wachsgelbem, in's Oraniengelbe gehendem Strich. An den Kanten ist es durchscheinend. Seine Härte ist = 3,5 und das spec. Gew. = 4,129 nach 3 Wägungen von Zepharowich. Vor dem Löthrohr verhält es sich ähnlich dem Gummierze, und von Chlorwasserstoffsäure wird es unter Aufbrausen zersetzt. Die Analyse, von F. Ragsky ausgeführt, ergab folgende Resultate, nach denen das Mineral wohl nicht, wie Haidinger meint, als eine neue Species (von Vogl *Eliasit* genannt), sondern als unreines Gummierz zu betrachten sein dürfte : Gummierz. (Eliasit.)

U_2O_3	CaO	Fe_2O_3	FeO	PbO	Al_2O_3	MgO	SiO_3	CO_2	PO_5	HO	Summe
61,33	3,09	6,58	1,09	4,62	1,17	2,20	5,13	2,52	0,84	10,58	99,10

nebst Spuren von Arsenik.

Nach T. Garret (2) kommt das Chromeisen in bedeutenden Quantitäten sowohl nesterweise, als auch in mehreren Gängen in dem ganzen Serpentingebirge vor, welches die Grafschaften Chester, Delaware und Lancaster in Pennsylvanien durchzieht. Es finden sich namentlich in der Grube Wood's Pit nahe bei dem Dorfe Texas in Chester-County so groſse feste und innig mit Serpentin verwachsene Massen, daſs sie durch Feuersetzen abgebaut werden müssen. Da dieses Chromeisen von Nickelsmaragd (3) durchwachsen ist, so Aluminate; Ferrate. Chromeisen.

(1) Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 4, 124; Wien. Acad. Ber. X, 103; Pogg. Ann. Ergänzungsbd. IV, 348; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 430. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 45; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 375. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1225.

Chromeisen. vermuthete Garret, dafs das Nickeloxyd aus dem Chromeisen stamme, und fand in der That 2,282 pC. davon bei der Analyse (vergl. unten Analyse I) eines sorgfältig ausgesuchten, schwarzen, glänzenden Chromeisens von 5,5 Härte und von 4,568 spec. Gewicht.

Auf Garret's Veranlassung untersuchte J. Starr in Booth's Laboratorium einen aus kleinen sehr deutlichen Octaëdern bestehenden Chromeisensand, welcher etwa 30 bis 40 Meilen von obigem Fundorte durch Waschen des durch die Bäche vom Serpentingebirge herabgeführten Sandes gewonnen wird, und es fand sich auch in diesem Chromeisen Nickel (II). Ein Theil dieses Sandes wird vom Magnete angezogen. Um zu erfahren, ob derselbe auch Chromeisen sei, analysirte Garret eine sorgfältig von nicht magnetischen Theilen gereinigte Probe und erhielt die neben III stehenden Resultate, aus denen sich ergiebt, dafs dieses Mineral als eine Verbindung von 3 Aeq. Chromeisen mit 2 Aeq. Magneteisen zu betrachten ist, woraus sich dessen magnetische Eigenschaften erklären. — Ein Chromeisen aus der Nähe von Volterra in Toscana ist von C. Bechi (1) analysirt worden (IV) :

	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	FeO	NiO	SiO_3	Summe
I.	63,38	38,66	—	—	2,28	—	104,32
II.	60,83	38,95	0,92	—	0,10	0,61	101,41
III.	41,55	62,02	—	—	—	1,25	104,82
IV.	42,13	—	19,83	33,93	—	4,75	100,64

Magneteisen. Andrews (2) hat gefunden, dafs ein in den Schiefern der Mourne-Mountains an der Berührungsstelle mit Granit vorkommendes Magneteisen stets Magnesia enthält. In einer Probe fand er 71,41 pC. Eisenoxyd, 21,59 Eisenoxydul und 6,45 Magnesia.

Dimagnetit. C. U. Shepard (3) beschrieb ein neues Mineral von Monroe, Orange-County in Nordamerika, wo dasselbe auf

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 62; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 334; Pharm. Centr. 1853, 355. — (2) Chem. Gaz. 1852, 379; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 144; J. pr. Chem. LVII, 376. — (3) Sill. Am. J. [2] XIII, 392; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 379.

Magneteisen aufgewachsen vorkommt. Es erscheint in öfters 1 ½ Zoll langen und zuweilen ähnlich den Staurolithzwillingen verwachsenen rhombischen Prismen mit Winkeln von ungefähr 130°, welche feine Längsstreifen zeigen und parallel den Prismenflächen sowie in Spuren nach $\infty \breve{P} \infty$ spaltbar und polarelectrisch sind. Der Bruch ist muschlig in's Unebene, die Härte = 5,5 bis 6,5, das spec. Gew. = 5,789, die Farbe eisenschwarz, der Glanz schwach halbmetallisch. Nach dem Löthrohrverhalten glaubt Shepard, dafs das Mineral dieselbe Zusammensetzung habe, wie das Magneteisen, und bezeichnete das Mineral in Rücksicht auf dessen Dimorphie mit Magneteisen als *Dimagnetit*. Dimagnetit.

E. J. Chapman (1) hat ein neues System der Silicate ausgearbeitet nach chemischen und zugleich nach naturhistorischen Grundsätzen, in welches er wegen ihrer äufseren Aehnlichkeit mit Silicaten auch die Aluminate und mehrere Oxyde aufgenommen hat. Es sind darin die Mineralien nach der Krystallform zu Typen zusammengestellt, bei deren Bildung Chapman übrigens an die chemische Aehnlichkeit oder Unähnlichkeit nicht mehr gedacht zu haben scheint, indem er z. B. Hausmannit, Anatas und Fergusonit zum Idokras in einen Typus stellte. Silicate im Allgemeinen. Eintheilung der Silicate.

Nach G. Rose (2) kommen zweierlei Zwillinge von Cyanit vor, nämlich aufser den bekannten, nach $\infty P \infty$ (nach Naumann (3) bezeichnet) zusammengesetzten, mit der Normale auf diese Fläche als Umdrehungsaxe, wobei die Flächen $(\infty P \infty)$ auf einer Seite des Zwillings einen einspringenden Winkel bilden, noch andere und zwar häufiger, welche ebenfalls nach $\infty P \infty$ zusammengesetzt sind, deren Umdrehungsaxe aber den Kanten zwischen $\infty P \infty$ und $(\infty P \infty)$ parallel ist, und an welchen die Flächen $(\infty P \infty)$ in eine Ebene zusammenfallen. Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3. Cyanit.

(1) Phil. Mag. [4] III, 270; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XIV, 267. — (2) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 78. — (3) Vgl. C. F. Naumann's Elemente der Mineralogie, 3. Aufl., 311.

Wasserfreie Silicate mit Basen RO. Rhodonit.

Den schon früher von Hermann (1) analysirten Rhodonit aus Nordamerika hat jetzt auch C. Rammelsberg (2) analysirt, und gleichfalls eine bedeutende Quantität Zink darin gefunden. Zur Analyse dienten röthliche Stücke, welche die Spaltungsrichtungen des Augits zeigten:

SiO_3	MnO	FeO	ZnO	CaO	MgO	HO	Summe
46,70	31,20	8,85	5,10	6,30	2,81	0,28	100,74

Phenakit.

Nach W. H. Miller (3) ist das von Marignac (4) als wasserheller Turmalin mit neuen Krystallformen beschriebene Mineral wahrscheinlich Phenakit gewesen, da dasselbe hinsichtlich seiner Rhomboëderwinkel mit denen des Phenakits von Framont nach Beirich's Messungen übereinstimmt. Auch spreche für diese Ansicht die Klarheit und Farblosigkeit des Minerals; nur sei dessen Härte etwas zu gering.

Wasserfreie Silicate mit Basen R_2O_3 u. RO. Granat.

Einen derben röthlichen, durchsichtigen Granat von 4,273 spec. Gew. von Haddam in Connecticut analysirte C. Rammelsberg (5):

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MnO	CaO	MgO	Summe
36,16	19,76	11,10	32,18	0,58	0,22	100,00

Wegen der Streifung der Granate vgl. S. 5.

Orthit.

Im Plauen'schen Grunde bei Dresden hat E. F. Zschau (6) in krystallinisch-körnigem Syenit Orthit entdeckt. Er erscheint in Begleitung von Malakon und Titanit in langen tafelförmigen oder säulenförmigen Krystallen, deren Rinde, wie es gewöhnlich bei diesem Mineral stattfindet, von anderer Beschaffenheit ist, als der Kern. Unveränderte Stücke aus dem Inneren der Krystalle gaben bei der Analyse folgende Resultate:

SiO_3	CeO, LaO	Al_2O_3	FeO, Fe_2O_3, MnO	CaO	YO	HO	Summe
33,41	20,78	10,90	20,88	10,52	0,69	3,12	100,25

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 738. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 297; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 486; Pharm. Centr. 1852, 293; Jahrb. Miner. 1853, 176; Sill. Am. J. [2] XV, 438. — (3) Phil. Mag. [4] III, 378. — (4) Arch. ph. nat. VI, 299; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1203. — (5) Pogg. Ann. LXXXV, 300; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 487; Pharm. Centr. 1852, 294; Sill. Am. J. [2] XV, 441. — (6) Jahrb. Miner. 1852, 660; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 441.

Bei wiederholter Untersuchung der Cerine von der Bastnäsgrube bei Riddarhyttan hat G. Rose (1) jetzt auch die Ueberzeugung gewonnen, dafs dieselben, wie Hermann und Kokscharow (2) früher zeigten, die Krystallform der Epidote haben. Er hatte früher übersehen, dafs die kleinen, für rhombische Prismen gehaltenen Krystalle Zwillinge nach P ∞ sind. Sie stellen Combinationen von P ∞ . 0 P . — P ∞ . ∞ $\bar{P}$ ∞ . P und P 2 dar, welche sehr dem Bucklandit vom Laacher-See gleichen. Cerin.

Rammelsberg (3) entgegnend hat Hermann (4) neue Gründe für die Richtigkeit seiner Ansichten über die chemische Constitution der Orthite und Epidote mitgetheilt.

J. Schabus (5) hat die reiche Sammlung von Euklasen im k. k. Hofmineralienkabinet in Wien, sowie einige von Zippe erhaltene Krystalle zu einer krystallographischen und optischen Untersuchung dieses Minerals benutzt. Er überzeugte sich zunächst, dafs die Flächen T Hauy's = (∞ P ∞) zu dem anliegenden Prisma *s* = ∞ P auf beiden Seiten gleich geneigt sind und demnach der Euklas bestimmt dem monoklinoëdrischen System angehört. Als Grundgestalt wählte Schabus die von Hauy mit *d* und *r* bezeichneten Flächen (Mohs wählte *d* und *n*), deren Winkel er wie folgt angiebt: 151°42′ 28″ und 156°13′ 38″ im klinodiagonalen Hauptschnitt, 91°16′ 41″ im orthodiagonalen Hauptschnitt, 94°29′ 38″ in der Basis, und α = 79°44′ 4″. Das Verhältnifs der Hauptaxe zur Klinodiagonale und Orthodiagonale berechnete er = 1 : 0,9713 : 3,0008, und für die Neigung von (∞ P ∞) : ∞ P giebt er 107°37′30″ an. Bezüglich der weiteren Resultate der Messungen sowie der neuen Bezeichnung der durch die Untersuchungen von Hauy, Euklas.

(1) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 85. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1176. — (3) Vgl. Jahresbericht f. 1851, 775. — (4) J. pr. Chem. LV, 451. — (5) Wien. Acad. Ber. VIII, 507; Pogg. Ann. LXXXVIII, 608 (von Schabus mitgetheilter Auszug aus der für die Denkschriften der Wiener Academie bestimmten Abhandlung).

Phillips, Kupffer, Breithaupt und Weifs bereits bekannten Formen müssen wir auf die uns noch nicht zu Handen gekommene Originalabhandlung verweisen.

Beryll. H. Müller (1) analysirte I fast farblosen krystallisirten Beryll von Schwarzenbach und II grünlichen stänglichen Beryll von der Sägemühle bei Tirschenreuth in der Oberpfalz :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	Summe
I.	67,4	20,0	0,3	12,0	99,7
II a.	66,7	20,0	1,0	13,0	100,7
b.	67,0	19,8	0,8	13,2	100,8

Es folgt hieraus das Sauerstoffverhältnifs von BeO : $R_2O_3 : SiO_3 = 2{,}49 : 3 : 11{,}23$, was zu der bekannten Formel $3\,BeO,\ 2\,SiO_3 + Al_2O_3,\ 2\,SiO_3$ führt. Müller analysirte auch einen durch Verwitterung zerreiblich gewordenen Beryllkrystall von der Sägemühle. Durch Behandlung mit heifser concentrirter Schwefelsäure wurde das Pulver theilweise zersetzt und zerfiel es in einen in Wasser löslichen (I) und einen unlöslichen (II) Theil, aus welchem letzteren durch kohlens. Kali freie Kieselsäure ausgezogen werden konnte :

I.			II.			Freie		
Al_2O_3	Fe_2O_3	BeO	SiO_3	Al_2O_3	BeO	SiO_3	HO	Summe
13,9	2,6	4,5	41,9	10,8	5,7	16,9	2,5	98,8

Davyn. (Sommit.) An Davyn aus einer Kalkgeode vom Monte Somma fand A. Scacchi (2) die früher nicht beobachteten Formen 5 b und $\frac{1}{3}$ b (= $\frac{1}{3}$ P und 6 P, auf die Naumann'sche Grundgestalt bezogen). Der Krystall war eine Combination der Formen ∞ P, ∞ P 2, ∞ P $\frac{3}{2}$, 6 P, 4 P, 2 P, 2 P 2, P, $\frac{2}{3}$ P, $\frac{1}{3}$ P, $\frac{2}{3}$ P und 0 P. — Die Neigung von 0 P : $\frac{2}{3}$ P fand Scacchi = 158°52′, von 0 P : $\frac{1}{3}$ P = 154°15′,5, von 0 P : 6 P = 99°45′, von 0 P : 2 P 2 = 121° und von ∞ P : ∞ P $\frac{3}{2}$ = 160°47′.

(1) Correspondenzblatt des zoologisch-mineralogischen Vereins zu Regensburg 1852, Nr. 8, 70; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 180; Jahrb. Miner. 1853, 367. — (2) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 478, aus Rendiconto della R. Academia delle Science di Napoli, Nr. 2, 129; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 61; Sill. Am. J. [2] XIV, 271.

Mit dem Namen *Mizzonit* hat A. Scacchi (1) eine Varietät des Mejonits als besondere Species bezeichnet. Zwar sind die Winkel beider nahe gleich, denn bei ersterem bestimmte er P = 115°52′ in den Polkanten und = 135°56′ in der Polecke, und beim Mejonit dieselben Winkel = 116°20′ und 136°11′, aber am Mizzonit herrschen die Flächen ∞ P ∞ vor, sind der Länge nach gestreift, 0 P kommt häufig vor. Ferner bläht er sich beim Schmelzen nicht so sehr auf, wird von Säuren weniger leicht angegriffen und findet sich in einem gröfstentheils aus Feldspath bestehenden Gestein, während der Mejomit fast immer in Kalk vorkommt. Mizzonit.

Veranlafst durch G. Rose's (2) Bemerkung, dafs zur genaueren Nachweisung der wahrscheinlichen Isomorphie des Petalits und Kastors neue vergleichende Analysen beider Mineralien wünschenswerth seien, hat C. Rammelsberg (3) sowohl den Petalit, als auch den mit obigen Mineralien verwandten Spodumen einer genauen chemischen Untersuchung unterworfen. Zur Analyse des Spodumens wählte Rammelsberg Handstücke von Utö (I) und von Sterzing oder Lisenz in Tyrol (II), deren spec. Gew. er bei den ersteren = 3,1327 und bei den letzteren = 3,137 fand. Die Analyse, wobei das Mineral theils durch Glühen mit kohlens. Natron, theils durch Behandlung mit Fluorwasserstoffsäure aufgeschlossen wurde, gab folgende Resultate als das Mittel von je drei Bestimmungen : Spodumen.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	LiO	NaO	KO	Summe
I.	65,02	29,14	Spur	0,50	0,15	5,47	0,46	0,14	100,88
II.	65,53	29,04	1,42	0,97	0,07	4,49	0,07	0,07	101,66

Aus Analyse I berechnete Rammelsberg das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 = 1 : 4,0 : 10,1, und aus Analyse II = 1 : 4,4 : 11,0. Für beide Spodumene

(1) Pogg. Ann. Ergänzungsbd. III, 478, aus Rendi conto della R. Academia delle Science di Napoli, Nr. II, 129; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 61; Sill. Am. J. [2] XIV, 271. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 725. — (3) Pogg. Ann. LXXXV, 544 u. 552; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 116; Pharm. Centr. 1852, 402 u. 403; Jahrb. Miner. 1853, 53; Sill. Am. J. [2] XV, 277.

Spodumen. setzt er dasselbe = 1 : 4 : 10 und leitet hieraus die schon früher von Kobell aufgestellte Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 4 (Al_2O_3, 2 SiO_3) ab, indem er dabei bemerkt, dafs Hagen's Analyse, welche obiges Sauerstoffverhältnifs = 1 : 4,18 : 11,26 ergab, fast zu demselben Resultate führe und gleich der seinigen zu deuten sei. Die Richtigkeit der Analysen des Spodumens von Norwich und von Sterling durch J. Brush (1), welche bedeutend weniger Kieselsäure ergaben, bezweifelt Rammelsberg, weil sowohl Hagen als auch Bowen bei der Analyse der Spodumene von Sterling und von Conway in Massachusetts denselben Kieselsäuregehalt fanden, wie ihn die Analysen europäischer Spodumene ergaben. — Die zuerst von J. D. Dana (2) und auch von J. F. L. Hausmann (3) aufgefundene Isomorphie des Spodumens mit dem Pyroxen suchte Rammelsberg näher nachzuweisen, und erblickt darin ein neues Beispiel von gleicher Krystallform bei ungleicher chemischer Constitution. Wolle man letztere für beide gleich annehmen, so müfsten die Silicate 3 RO, 2 SiO_3 und Al_2O_3, 2 SiO_3 als isomorph betrachtet werden. Den Grund der Isomorphie des Spodumens und Pyroxens findet Rammelsberg darin, dafs sich ihre Atomvolume = 2 : 1 verhalten, wenn man der Rechnung (nach Dana's Methode) die Zusammensetzung des Diopsids = 3 CaO, 2 SiO_3 + 3 MgO, 2 SiO_3 und das spec. Gew. 3,25 zu Grunde legt.

Petalit. Zur Analyse des Petalits wandte Rammelsberg blafsröthliche Handstücke von 2,447 und von 2,455 spec. Gew. von Utö an. Sie ergab als Mittel aus 5 Bestimmungen folgende Resultate:

SiO_3	Al_2O_3	LiO	NaO *)	Summe
77,79	18,58	3,30	1,19	100,86

*) mit Spuren von Kali.

Rammelsberg berechnete hieraus das Sauerstoffverhältnifs von RO : Al_2O_3 : SiO_3 = 1 : 4,1 : 19,1

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 722. — (2) J. D. Dana, System of Mineralogy, 3 edit., 693. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 781.

$= 0,95 : 3,86 : 18$ und setzte dasselbe in Rücksicht auf den unvermeidlichen kleinen Verlust an Alkalien $= 1 : 4 : 18$, woraus die Formel $3 (RO, 2 SiO_3) + 4 (Al_2O_3, 3 SiO_3)$ folgt. Die aus dem von Berzelius angenommenen, scheinbar richtigeren Sauerstoffverhältnifs $1 : 4 : 20$ folgende Formel $3 RO, 4 SiO_3 + 4 (Al_2O_3, 4 SiO_3)$, wonach beide Glieder auf gleicher Sättigungsstufe stehen und der Petalit bei sonst gleicher Formel gerade doppelt so viel Kieselsäure enthalten würde als der Spodumen, hält Rammelsberg nicht für zulässig, weil dann angenommen werden müfste, dafs seine Analyse einen Ueberschufs an Basen gegeben habe. Seine Formel hält er übrigens auch nicht für unbedingt richtig, weil die analytischen Methoden keine vollständige Sicherheit der Bestimmung bei derartigen alkaliarmen Silicaten geben, bei denen kleine Unterschiede schon die Formel ändern. Dieser Umstand trete auch bei einer Vergleichung mit dem Kastor hervor, der nach Plattner's Analyse Thonerde und Kieselsäure in gleichem Verhältnifs wie Petalit, aber mehr Alkali enthalte. Da kein Grund vorliege, an der Richtigkeit der Analyse des Kastors zu zweifeln, so müfsten für jetzt beide Mineralien für verschiedene Verbindungen gehalten werden. Petalit.

Orthoklas. Diday (1) analysirte rothen krystallisirten Feldspath (I) aus rothem quarzführendem Porphyr vom Estérel, Departement du Var; A. Genth (2) weifsen krystallisirten Feldspath von 2,547 spec. Gew. aus der Washington Mine, Davidson-County in Nord-Carolina (II); und Delesse (3) analysirte folgende fünf Feldspathe aus den Graniten der Ballons d'Alsace (Nr. III, IV, V) und aus dem Granit des Vosges (Nr. VI, VII) von folgenden Fundorten : Nr. III grofse weifse Krystalle von Plombières, Nr. IV graulichweifsen Feldspath vom Wildenstein, Nr. V röthlich-weifsen

(1) Ann. min. [5] II, 181; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 75. — (2) Pharm. Centr. 1852, 120, aus Keller und Tiedemann's Nordamerik. Monatsber. III, 486. — (3) Ann. min. [5] III, 372. 389 u. 406; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 484.

Orthoklas.

Feldspath von St. Marie-en-Chamois, Nr. VI weifsen feinblättrigen Feldspath von Remiremont, Nr. VII graulichweifsen schon zersetzten Feldspath von Plombières. Die Feldspathe aus den Ballons d'Alsace zeigen öfters feine verschieden gefärbte Zonen, welche von Fluorwasserstoffsäure ungleich stark angegriffen werden.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	66,40	18,50	0,20	1,90	1,60	10,20	0,50	—	99,30
II.	65,30	20,20	Spur	0,05	Spur	14,35	0,79	—	100,69
III.	64,91	19,16	Spur	0,78	0,65	11,07	2,49	0,30	99,36
IV.	64,66	19,58	Spur	0,70		15,18		0,58	100,70
V.	64,00	20,55		0,68		13,49		1,28	100,00
VI.	66,08	18,70 *)	—	0,93	0,45	9,11	8,77	—	99,04
VII.	64,16	19,16 *)	—	0,56	0,55	14,97 †)		0,60	100,00

*) Nebst Spuren von Eisenoxyd. †) Aus dem Verlust bestimmt.

Glasiger Feldspath.

In einer geognostischen Beschreibung des Siebengebirges am Rhein hat Dechen (1) folgende Analysen von glasigen Feldspathen (Sanidin) mitgetheilt : von besonders reinen durchsichtigen Krystallen aus dem Trachyt-Conglomerat am Langenberg, ausgeführt von G. Bischof (I) und von Schnabel (II); von Krystallen aus Trachyt-Conglomerat am Lutterbach (III) und vom Scharfenberg (IV), beide Analysen von Lasch ausgeführt; von weifsen durchscheinenden Krystallen, welche in einem eigenthümlichen Gestein an der kl. Rosenau fest eingewachsen waren, ausgeführt von Bischof (V), alle aus dem Siebengebirge. Ferner von grofsen reinen Stücken aus dem vulkanischen Sande von Rockeskyll in der Eifel (VI), ausgeführt von Bothe; Krystalle aus dem Lavastrom von St. Vico auf der Insel Ischia (VII), ausgeführt von G. Bischof.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I.	68,18	18,33	0,71	0,51	0,46	7,15	4,66	100,00
II.	66,33	19,02	0,52	0,76	—	6,02	7,32	99,97
III.	65,62	17,16	1,67	2,44	Spur	12,67	0,44	100,00
IV.	67,42	15,88	2,86	2,77	0,15	10,52	0,43	100,00
V.	68,25	19,35	1,43	—	0,64	4,67	5,66	100,00
VI.	65,84	17,61	0,74	0,18	0,06	14,39	1,18	100,00
VII.	67,25	18,92	1,25	0,35	0,03	7,60	4,60	100,00

(1) Verhdl. d. naturhist. Ver. d. preufs. Rheinlande, IX. Jahrg. (1852), 336.

Alle diese Analysen entsprechen nahe der Formel RO, SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3. Bemerkenswerth ist der hohe Kaligehalt der Sanidine Nr. III, IV und VI, wonach, wie Dechen hervorhebt, »Abich's Ansicht, dafs beim glasigen Feldspath KO und NaO gleiche O-Mengen enthalten, oder dafs die O-Menge in Kali derjenigen in den übrigen einfachen Basen gleich sei, wohl als unbegründet fallen zu lassen sein dürfte«. Der glasige Feldspath von Langenberg wird nach Schnabel von Chlorwasserstoffsäure angegriffen. Glasiger Feldspath.

Diday (1) analysirte auch kleine längliche, etwas schillernde röthlichweifse Albitkrystalle von 2,478 spec. Gew. aus dem Melaphyr von Agay (I), und gleichfalls krystallisirten graulichweifsen Albit von 2,610 spec. Gew. aus blauem Porphyr von aux Caux und Boulouris bei Fréjus (II): Albit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
I.	67,0	19,2	0,3	1,2	1,8	2,2	7,2	98,9
II.	69,6	19,3	—	5,7	0,5	0,6	4,1	99,8
III.	63,5	23,1	—	6,8	0,9	0,6	4,6	99,5
IV.	58,20	23,47	—	6,80	0,50	2,85	7,95	99,77

Andere Krystalle aus demselben blauen Porphyr, welche das Ansehen von Albit hatten, gaben die neben III stehenden analytischen Resultate. Diday erklärt dieselben für Oligoklaskrystalle. — Zum Oligoklas gehört nach Fischer auch ein bei Wolfach im Kinzigthal vorkommender Feldspath, der bei der von J. Moser (2) ausgeführten Analyse die neben IV stehenden Resultate gab. Oligoklas.

Für einen krystallisirten, mit feiner Zwillingsstreifung versehenen, grünlichen und durchscheinenden Feldspath von 2,667 spec. Gew. aus einem von dem Gebirge von La Bresse herrührenden erratischen Block fand A. Delesse (3) folgende Zusammensetzung: Andesin.

(1) Ann. min. [5] II, 184 u. 193; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 76 und 80. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 97. — (3) Ann. min. [5] III, 374; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 484.

Andesin.

SiO$_3$	Al$_2$O$_3$	Fe$_2$O$_3$	Mn$_2$O$_3$	CaO	MgO	NaO	KO	Glühverlust	Summe
58,55	25,26	0,30	Spur	5,03	1,30	6,44	1,50	0,91	99,29

Delesse erklärt denselben hiernach für Andesin (1), unter Mittheilung von Gründen gegen die Ansicht anderer Mineralogen, dafs der Andesin nur zersetzter Oligoklas sei. Uebrigens sind nach seiner Ansicht alle triklinometrischen Feldspathe isomorph.

Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3. Orangit.

Die Eigenthümlichkeit des von Bergemann (2) im Orangit entdeckten Donariums bezweifelnd, hat auch A. Damour (3) den Orangit einer chemischen Analyse (I) unterworfen und gefunden, dafs das Donaroxyd nichts anderes ist als Thorerde, verunreinigt durch Bleioxyd und Uranoxyd, welche Bergemann bei seiner Analyse übersehen hatte. Gleich ihm hatte Damour das Mineral von Krantz in Bonn erhalten, und es stimmte dasselbe in seinen Eigenschaften mit der von Bergemann gegebenen Beschreibung bis auf das spec. Gew. überein, welches Damour = 5,19 fand. Auch soll der Orangit schwach Glas ritzen. — Zu gleichem Resultate wie Damour gelangte auch N. J. Berlin (4), der schon vor Bergemann (1850) den Orangit qualitativ untersucht hatte und Thorerde darin gefunden zu haben glaubte, als er durch die von Bergemann erhaltenen Resultate veranlafst seine frühere Untersuchung wieder aufnahm. Auch er fand im Orangit nichts anderes als Thorerde (vgl. Donaroxyd S. 367), verunreinigt durch etwas Uranoxyd, Eisenoxyd, Vanadinsäure und vielleicht Molybdänsäure. Im Uebrigen erhielt er ziem-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1183; f. 1849, 748 u. f. 1850, 729. — (2) Vgl. Jahresbericht f. 1851, 790. — (3) Ann. min. [5] I, 587; im Ausz. Compt. rend. XXXIV, 685; Arch. ph. nat. XX, 147; Pogg. Ann. LXXXV, 555; Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 237; J. pr. Chem. LVII, 378; Pharm. Centr. 1852, 444; Froriep's Tagsberichte 1852, 328; Edinb. Phil. J. LIII, 274; Sill. Am. J. [2] XV, 442. — (4) Pogg. Ann. LXXXV, 556; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 288; Pharm. Centr. 1852, 444; Froriep's Tagsber. 1852, 328; Sill. Am. J. [2] XIV, 260; Edinb. Phil. J. LIV, 188.

lich dieselben quantitativen Resultate (II), wie Bergemann und Damour : Orangit.

	SiO_3	ThO	PbO	CaO	U_2O_3	Fe_2O_3	Mn_2O_3	Al_2O_3	KO	NaO	HO	Summe †)
I.	17,52	71,65	0,88	1,59	1,13	0,81	0,28	0,17	0,14	0,33	6,14	100,14
II.	17,78	73,29	—	0,92	0,96 *)		—	—	—	—	7,12	100,07

†) nebst Spuren von Magnesia und Kohlensäure.
*) darunter Zinnoxyd und Vanadinsäure.

Damour und Berlin leiten gleich Bergemann aus ihren Analysen die Formel 3 RO, $SiO_3 + 2$ HO ab, wonach der Orangit sich vom Thorit nur durch den um ein Aequivalent geringeren Wassergehalt unterschiede; die ersteren halten es aber für wahrscheinlich, dafs der Thorit selbst nur 2 Aequivalent Wasser enthalte und der Orangit demnach nur ein reinerer Thorit wäre.

Bergemann (1) hält fortwährend den Orangit für specifisch verschieden vom Thorit. Er hebt hervor, dafs das spec. Gew. des Orangits = 5,397, das des Thorits = 4,63 sei, dafs ersterer oft deutliche Blätterdurchgänge zeige und auch vollkommen ausgebildete tetragonale Octaëder vorkommen, während letzterer nichts Krystallinisches zeige. Die kleinsten Stückchen Orangit decrepitiren in der Flamme und verglimmen, der Thorit aber zerspringe nicht und verglimme nur als feinstes Pulver. (Es dürften diefs jedoch keine gröfseren Unterschiede sein, als man sie zwischen reineren und unreineren, krystallinischen und feinkörnigen oder amorphen Stücken desselben Minerals öfters findet.)

Bei Gelegenheit der Darstellung reiner Thorerde, um dieselbe mit dem Donaroxyd zu vergleichen, hat Bergemann Thorit analysirt nach der von Berzelius angewandten Methode. Er fand darin 19,215 pC. Kieselsäure, 56,997 pC. Thorerde und 9,174 pC. Wasser nebst Eisenoxyd, Manganoxyd, Kalk, deren Quantität nicht bestimmt wurde, und Spuren von Bleioxyd, Uranoxyd und Zinnoxyd. Thorit.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 558; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXIV, 289.

Wolchonskoit. C. Bechi (1) analysirte ein an den Wolchonskoit erinnerndes Silicat von Chromoxyd und Thonerde (I), und eine chromhaltige Erde (II) aus der Nähe von Volterra in Toscana, welche nach seiner Ansicht gleich dem mit diesen Mineralien zusammen vorkommenden Chromeisen Zersetzungsproducte des Diallags aus dem Euphotid durch frühere schwefelige Exhalationen sind, von denen sich in dortiger Gegend noch deutliche Spuren finden.

	SiO_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	HO	Summe
I.	28,35	8,11	—	41,33	22,75	100,54
II.	5,92	5,77	8,18	63,15	19,26	102,28

Bei I verhält sich der Sauerstoff von $SiO_3 : R_2O_3 : HO = 3 : 4,44 : 4,03$, wonach sich die Formel $3\ R_2O_3,\ 2\ SiO_3 + 8\ HO$ bilden liefse, wenn das Mineral eine feste chemische Verbindung darstellte.

Wasserhaltige Silicate mit Basen RO. Nickel-Gymnit. F. A. Genth (2) bezeichnete als Nickel-Gymnit ein Mineral, welches als amorpher traubiger oder stalaktitischer Ueberzug auf Chromeisenstein in Begleitung von Bitterspath und einem rothen, lepidolithähnlichen Mineral bei Texas in Lancaster-County in Pennsylvanien vorkommt. Es ist spröde, von unebenem, in's Muschelige geneigtem Bruch, durchscheinend bis undurchsichtig, wachsglänzend, von apfelgrüner in's Spangrüne und Gelbliche verlaufender Farbe, hat die Härte 3 bis 4 und ein spec. Gew. von 2,409 bei + 16°. Vor dem Löthrohr giebt es Wasser und wird es schwarz. Chlorwasserstoffsäure zersetzt dasselbe ohne Gallertebildung. Nach dem Trocknen über Schwefelsäure gab die Analyse folgende Resultate :

SiO_3	NiO	FeO	MgO	CaO	HO	Summe
35,36	30,64	0,24	14,60	0,26	19,09	100,19

Genth leitete hieraus die von Kobell (3) für den Magnesia-Gymnit aufgestellte Formel $2\ RO,\ SiO_3 + 3\ HO$ ab, welche das Sauerstoffverhältnifs von $RO : SiO_3 : HO$

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 62; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 334; Pharm. Centr. 1853, 355. — (2) Pharm. Centr. 1852, 121, aus Keller und Tiedemann's Nordamerik. Monatsber. III, 486 bis 489. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 805.

= 2 : 3 : 3 voraussetzt. Aus Genth's Analyse ergiebt sich dasselbe = 2 : 3,01 : 2,73, wonach das Mineral beim Trocknen etwas von dem nur schwach chemisch gebundenen Wasser verloren hatte. Svanberg's Hydrophit betrachtet Genth als Eisen-Gymnit.

Pennit. Nach F. A. Genth (1) ist Hermann's Pennit (2) wahrscheinlich nichts als ein Gemenge verschiedener bei Texas vorkommender Mineralien. Er hat bis jetzt dort kein Mineral finden können, welches zu Hermann's Beschreibung des Pennits pafste; wohl aber Gymnit, Nickel-Gymnit und das bei letzterem (vgl. S. 864) erwähnte rothe Mineral im innigen Gemenge mit Bitterspath. Nach J. D. Dana (3) hatte schon vor Hermann Silliman d. J. (4) das Mineral als ein Gemenge von kohlens. Magnesia mit wasserhaltigem Nickel-Carbonat beschrieben, und später sei dasselbe Mineral von Shepard (5) als Hydro-Nickelmagnesit bezeichnet worden. Dafs Nickel kein wesentlicher Bestandtheil des Minerals sei, gehe daraus hervor, dafs die Farbe desselben an verschiedenen Handstücken zwischen hellgrün und weifs schwanke.

Chalcodit. Ein bisher für Kakoxen gehaltenes Mineral aus der Grube Sterling bei Antwerp in Jefferson-County in New-York hat C. U. Shepard (6) als neu erkannt und wegen seines bronceähnlichen Ansehens Chalcodit (χαλκώδης) genannt. Es erscheint in sternförmig-kugeligen Massen, oder als Ueberzug auf Rotheisenstein, und auch in Form von Säulen, welche nach einer Richtung sehr leicht spaltbar sind. Es ist durchscheinend, gelblich-braun bis schwärzlich-grün, von etwas hellerem Strich und metallähnlich glänzend. Auf den Spaltungsflächen ist der Glanz metallähnlicher

(1) Pharm. Centr. 1852, 122, aus Keller und Tiedemann's Nordamer. Monatsber. III, 486 bis 489. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1849, 779. — (3) Dana, System of Mineralogy, III edit., 691. — (4) Sill. Am. J. [2] III, 409. — (5) Sill. Am. J. [2] VI, 250; vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1226. — (6) Sill. Am. J. [2] XIV, 265, aus C. U. Shepard's Mineralogie, 3. Aufl., 153.

Chalrodit. Perlmutterglanz. Dünne Blättchen sind sehr biegsam, und die Härte ist = 1 bis 1,5.

In der Glasröhre erhitzt giebt es viel Wasser und vor dem Löthrohr schmilzt es auf Kohle zu schwarzem magnetischem Glas. In Borax löst es sich unter starkem Aufbrausen leicht auf und zeigt starke Eisenreaction. Chlorwasserstoffsäure greift das Mineral in der Kälte nicht an, in der Wärme wird es aber leicht davon zersetzt, unter Abscheidung von Kieselsäure. Shepard hält das Mineral für ein wasserhaltiges Silicat von Eisenoxydul und Magnesia. Eine Analyse wurde bis jetzt noch nicht ausgeführt.

Kieselkupfer. C. Rammelsberg (1) analysirte derbes, mit Quarz verwachsenes Kieselkupfer vom Obersee in Nordamerika (I), und Kittredge dasselbe Mineral aus Chile (II).

	SiO_3	CuO	FeO	Fe_2O_3 Al_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
I.	32,55	42,32	—	1,63	1,76	1,06	20,68	100,00
II.	40,09	27,97	4,94	—	1,49	0,78	24,73	100,00

Für das erstere berechnete Rammelsberg die Formel 3 CuO, 2 SiO_3 + 6 HO und für das zweite die Formel CuO, SiO_3 + 3 HO.

Pektolith. Ein im äufseren Ansehen bis auf seinen stärkeren Glanz mit dem Dysclasit (Okenit) übereinstimmendes Mineral von Storr auf der Insel Skye, welches auch in den Basalten am Clyde vorkommt, hat A. J. Scott (2) analysirt. Es stellt concentrisch faserige Aggregate von sehr feinen seideglänzenden, sehr zähen, schwer zerbrechlichen Fasern dar von 2,784 spec. Gew., schmilzt vor dem Löthrohr ohne Aufschäumen und wird von Chlorwasserstoffsäure in der Wärme zersetzt, unter Abscheidung von flockiger Kieselsäure.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	HO	Summe
52,007	1,820	32,854	0,396	7,670	5,058	99,805

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 300; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 488; Pharm. Centr. 1852, 294; Sill. Am. J. [2] XV, 447. — (2) Edinb. Phil. J. LIII, 280; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 837; J. pr. Chem. LVIII, 252; Sill. Am. J. [2] XV, 439.

Nach Abzug der Magnesia und der Thonerde, als unwesentlicher Bestandtheile, berechnete Scott hieraus die Formel NaO, SiO_3 + 4 CaO, 3 SiO_3 + 2 HO und ist der Meinung, dafs das Mineral wahrscheinlich zum Pektolith gehöre, mit dem es, gleich wie mit dem Stellit (1), hinsichtlich seiner Zusammensetzung nahe übereinstimme. Pektolith.

J. D. Dana (2) fand an von T. S. Hunt selbst erhaltenen Krystallen von Loganit (3) die Neigung zweier Prismenflächen annähernd = 126° und die von zwei gleichbeschaffenen Spaltungsflächen = 123° bis 124°, was an Hornblende erinnere. Wasserhaltige Silicate mit Basen R_2O_3 und RO. Loganit.

K. List (4) hat die Resultate seiner Analysen des Sericits (5) ausführlich mitgetheilt. Sericit.

Ein schon früher von Nose (6) beobachtetes, als Ueberzug auf Kluftflächen des Trachyts im Steinbruch am Steinchen und an der Wolkenburg im Siebengebirge vorkommendes hellrosenrothes amorphes Mineral ist von Nöggerath Ehrenbergit genannt worden. Im frischen Zustande ist dasselbe nach Dechen (7) beinahe gallertartig, leicht zerdrückbar und wird beim Eintrocknen heller von Farbe, rissig, feinerdig und undurchsichtig. An der Zunge klebt es im trockenen Zustande wenig. In Wasser zerfällt es und nimmt seine frühere Beschaffenheit wieder an. Nach Ehrenberg wird es bei gelindem Glühen weifs und erhält auch dann in Wasser seine frühere Farbe wieder. Analysen davon haben Bischof (I) und Schnabel (II) ausgeführt, nach deren Ergebnifs die Zusammensetzung des Minerals sehr wechselnd ist. Ehrenbergit.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	HO *)	KO, NaO	Summe
I.	64,54	6,04	4,56	4,61	3,96	0,41	7,77	8,11 †)	100,00
II.	56,77	15,77	1,65	0,86	2,76	1,30	17,11	3,78	100,00

*) Nebst organischer Substanz. — †) Aus dem Verlust bestimmt.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 759. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 268. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 800. — (4) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 193; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 276. — (5) Vgl. Jahresber. f. 1850, 740. — (6) Nose, Orogr. Briefe über das Siebengebirge I, 134 bis 136. — (7) Verhandl. d. naturhist. Ver. d. preufs. Rheinl., IX. Jahrg. (1852), 378.

Nach Schnabel zieht Wasser Chlor, Schwefelsäure und Magnesia aus; Chlorwasserstoffsäure Eisen und Mangan.

Thalit. Mit dem Namen *Thalit* bezeichnete D. D. Owen (1) ein blafs gelblich-grünes Mineral von der Consistenz des Wachses, welches er in Trapp-Mandelstein in der Nähe des Baptism River an der Nordküste des Obersee's entdeckte. Es soll eine neue Erde, von ihm Thalia genannt, enthalten, welche hinsichtlich ihrer Eigenschaften zwischen Magnesia und Manganoxyd stehen soll (vgl. S. 365). In der Glasröhre erhitzt giebt es Wasser. Vor dem Löthrohr brennt es sich weifs und schmilzt in dünnen Splittern an den Rändern. In Borax löst es sich schwierig zu einer klaren, in der Hitze grünlichen Perle, und mit kohlens. Natron giebt es weifses, an den Kanten bläuliches Email. Chlorwasserstoffsäure zersetzt das Mineral unter Chlorentwickelung und unter Abscheidung von Kieselsäure. Das spec. Gew. bestimmte Owen = 2,548. Die Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	Neue Erde	MgO	KO	MnO	HO
42,0	4,6	1,5	10 bis 12	20,5	0,8	Spur	18

Owen berechnete hieraus die Formel 2 ($MgO, 2 SiO_3$) + NE, SiO_3 + 2 HO. — Ein anderes, im frischen Zustande weich wie Butter erscheinendes, aber trocken zerbrechliches, blafsgrünes, dem Thalit ähnliches Mineral aus Trappmandelstein vom Kettle River gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	Fe_2O_3	MnO	KO NaO	HO	Summe
52,7	23,3	5,08	1,2	0,9	9,95	9,0	102,13

Bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure war alle Kieselsäure in Verbindung mit 20 pC. Thonerde, 4,35 Magnesia und 8,15 Alkali unlöslich zurückgeblieben.

Natrolith. A. J. Scott (2) analysirte einen Natrolith, der in Form von bis zu zwei Zoll langen, weifsen seidenglänzenden Na-

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 420 u. 423, aus J. Acad. Nat.Philad. Vol. II, P. 2, 179; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 377; Pharm. Centr. 1853, 10; Chem. Gaz. 1852, 342. — (2) Edinb. Phil. J. LIII, 283; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 837; J. pr. Chem. LVIII, 255; Sill. Am. J. [2] XV, 440.

deln beim Treiben eines Eisenbahntunnels unweit Bishoptown, Renfrewshire in Schottland, zusammen mit Kalkspath und Mesolith gefunden wurde. In einer Auflösung von Oxalsäure löste er sich vollständig auf; er ergab : Natrolith.

SiO_3	Al_2O_3	NaO	HO	Summe
47,626	27,170	15,124	9,780	99,700

Bei der Untersuchung eines von Krantz in Bonn an die königl. Mineraliensammlung in Berlin gelieferten, sehr grofsen Krystalls von Brevicit, so wie kleinerer sehr gut mefsbarer Kryställchen von einem stänglichen Handstück fand G. Rose (1), dafs dieselben Mesotype (Natrolithe) sind. Sie stellen Combinationen von ∞ P . P und 3 $\breve{P}$ 3 dar, welche letztere Form bisher noch nicht am Natrolith beobachtet wurde. Die Messung ergab ∞ P = 91°0′; P = 142°45′; 3 $\breve{P}$ 3 = 96°6′, alle im brachydiagonalen Hauptschnitt, und 3 $\breve{P}$ 3 : P = 153°41′ auf beiden Seiten. Zwei Analysen (I, II), auf G. Rose's Veranlassung von Körte unter Wiedemann's Leitung ausgeführt, ergaben dasselbe Resultat, wie die krystallographische Untersuchung. Da indessen Soudén im Brevicit Kalk und weniger Kieselsäure fand (vgl. Analyse III), so nimmt Rose noch Anstand, den Brevicit mit dem Natrolith zu vereinigen, bevor ersterer genauer untersucht ist. Brevicit. (Natrolith.)

	SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	HO	Summe
I.	48,32	26,24 *)	Spur	—	15,97 †)	9,47	100,00
II.	48,50	26,05	Spur	—	16,49	9,29	100,33
III.	43,88	28,39	6,88	0,21	10,32	9,63	99,31

* Nebst Spuren von Eisenoxyd. †) Aus dem Verlust bestimmt.

Einen in langen sehr glänzenden Nadeln krystallisirten Skolezit aus Grünstein und Basalt von der Insel Mull, der vor dem Löthrohr die characteristische wurmartige Krümmung zeigte, fand A. J. Scott (2) wie folgt zusammengesetzt : Skolezit.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
46,214	27,000	13,450	13,780	100,444

(1) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 94. — (2) Edinb. Phil. J. LIII, 282; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 837; J. pr. Chem. LVIII, 255; Sill. Am. J. [2] XV, 440.

Caporcianit. Nach Meneghini (1) kommen in mit Calcit besetzten Geoden aus dem Gabbro rosso des Monte Caporciano, der Impruneta und von anderen Orten Toscanas neben Picranalcim, Picrothomsonit und strahlig-blätterigem Caporcianit auch deutlich ausgebildete Krystalle des letzteren Minerals vor. Sie gehören dem monoklinometrischen System an, haben die Form des Heulandits und stimmen mit diesem auch hinsichtlich ihrer Winkel nahe überein, denn die Messung ergab die Neigung von ∞ P ∞ : P ∞ (nach der Krystallform des Heulandits bezeichnet) = 131° und die von 2 P : ∞ P ∞ und P ∞ = 150°. Nach (∞ P ∞) und P ∞ sind die Krystalle sehr leicht spaltbar, und auch leicht nach ∞ P ∞. Auf letzterer Fläche sind sie fein gestreift. Sie zerfallen leicht in nadelförmige Splitter, sind fleischfarbig, perlmutterglänzend, und nur sehr dünne Blättchen sind durchsichtig. Es sollen Zwillinge vorkommen, aber nach welchem Gesetz ist nicht angegeben. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral ohne Aufschäumen zu weifsem Email, und von Säuren wird es leicht zersetzt unter Bildung von Gallerte. Die von C. Bechi ausgeführte Analyse gab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
52,015	22,833	9,675	1,114	1,112	0,250	13,168	100,167

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist hiernach = 1,94 : 6 : 15,57 : 6,58, wodurch die von Rammelsberg vorgeschlagene Formel 2 CaO, SiO_3 + 2 Al_2O_3, 3 SiO_3 + 6 HO ihre Bestätigung erhält.

Laumontit. Laumontit von Storr auf der Insel Skye fand A. J. Scott (2) wie folgt zusammengesetzt :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	HO	Summe
53,048	22,948	9,676	14,639	100,306

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 62; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 334; Pharm. Centr. 1853, 355. — (2) Edinb. Phil. J. LIII, 284; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 838; J. pr. Chem. LVIII, 255; Sill. Am. J. [2] XV, 440.

Das dem Analcim ähnliche Mineral vom Monte Catini, dessen Analyse im Jahresber. f. 1851, 798 mitgetheilt wurde, hat Meneghini (1) unter der Bezeichnung *Picranalcim* näher beschrieben. Es findet sich in Geoden des Gabbro rosso zusammen mit Calcit, Caporcianit und Picrothomsonit in glasglänzenden, farblosen oder fleischfarbigen bis braunrothen Ikositetraëdern und Combinationen derselben mit dem Würfel, welche parallel den Würfelflächen sehr deutlich spaltbar sind. Seine Härte ist = 5, das spec. Gew. = 2,257. Im Glasrohr erhitzt giebt es Wasser und vor dem Löthrohr schmilzt es schwer. Von Säuren wird es zersetzt. Die früher mitgetheilte Analyse ist nach Meneghini's Angabe von C. Bechi ausgeführt worden. Eine wiederholte Bestimmung der Kieselsäure ergab 58,875 pC. — Meneghini ist der Ansicht, dafs das Mineral gleiche chemische Constitution mit Analcim habe, was in Rücksicht auf die Uebereinstimmung beider Mineralien in Krystallform, Spaltungsrichtungen, Härte und Gewicht allerdings sehr wahrscheinlich ist, obgleich die Analyse ein von dem des Analcims abweichendes Sauerstoffverhältnifs gab. Das Mineral wäre dann Magnesia-Analcim. Magnesia-Analcim. (Picranalcim.)

Unter der Bezeichnung *Picrothomsonit* hat Meneghini (2) ein mit Picranalcim, Calcit und Caporcianit im Gabbro rosso in Toscana zusammen vorkommendes Mineral beschrieben, welches als Thomsonit zu betrachten ist, der Magnesia statt Natron enthält. Es gehört dem rhombischen System an und erscheint in strahligen, nach zwei aufeinander rechtwinkligen Richtungen spaltbaren, leicht zerbrechlichen farblosen und perlmutterglänzenden Massen, von Härte 5 und von 2,278 spec. Gew. Vor dem Löthrohr schmilzt es unter Aufschäumen zu weifsem Email und von Säuren wird es schon in der Kälte unter Bildung von Kieselgallerte zer- Magnesia-Thomsonit. (Picrothomsonit.)

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 62; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 335; Pharm. Centr. 1853, 356. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 63; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 335; Pharm. Centr. 1853, 356.

Magnesia-Thomsonit. (Picrothomsonit.) setzt. Bei der Analyse erhielt C. Bechi folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO, KO	HO	Summe
40,356	31,251	10,993	6,265	0,285	10,790	99,940

Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist hiernach = 6 : 14,37 : 22,52 : 10,10, wonach Bechi die Formel 2 (3 [CaO, MgO], SiO_3) + 5 (Al_2O_3, SiO_3) + 9 HO bildete. Setzt man den Sauerstoff der Kieselsäure = 12, so ergiebt sich obiges Sauerstoffverhältnifs = 3,19 : 8,19 : 12 : 5,38, woraus sich bis auf den geringeren Wassergehalt die von Rammelsberg nach seiner Analyse des Comptonits vom Seeberg bei Kaden berechnete Formel 3 $\dot{R}O$, SiO_3 + 3 (Al_2O_3, SiO_3) + 6 HO ableiten liefse.

Als ganz neu hat Meneghini (1) folgende Zeolithe beschrieben, welche gleich dem Caporcianit, Picranalcim und Picrothomsonit im Gabbro rosso in Toscana vorkommen:

Portit. 1) *Portit.* Er soll dem rhombischen Systeme angehören und erscheint in strahligen Massen mit sehr deutlichen Spaltungsrichtungen nach einem Prisma von ungefähr 120°, welche weifs, glasglänzend und undurchsichtig sind und die Härte = 5, das spec. Gew. = 2,4 haben. Vor dem Löthrohr schmilzt das Mineral unter starkem Schäumen zu weifsem Email, und von Säuren wird es in der Kälte unter Gallertebildung zersetzt. C. Bechi erhielt bei der Analyse folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
58,125	27,500	1,759	4,873	0,157	0,100	7,917	100,431

Er berechnete hieraus die Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 4 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 7 HO, welche bis auf den Wassergehalt mit der von Köhler für den Phillipsit aufgestellten Formel übereinstimmt. Er bemerkt dazu, dafs sich das Mineral als ein Magnesiaharmotom betrachten liefse, wenn der Wassergehalt nicht zu verschieden wäre, wogegen aber aufserdem noch die Spaltungsrichtungen sprechen. Das Sauerstoffverhältnifs

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 63 u. 64; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 335 bis 337; Pharm. Centr. 1853, 356 u. 357.

von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 1,16 : 6 : 14,38 : 3,28, was zu der einfacheren Formel RO, SiO_3 + 2 (Al_2O_3, 2 SiO_3) + 3 HO führt. Sie erinnert an die von Rammelsberg für den Barytharmotom aufgestellte Formel BaO, SiO_3 + Al_2O_3, 2 SiO_3 + 5 HO. Portit.

2) *Sloanit.* Dieses Mineral findet sich ebenfalls in weifsen perlmutterglänzenden, undurchsichtigen strahligen Massen, welche nach einem rhombischen Prisma von 105° sehr deutlich spaltbar sind. Seine Härte ist = 4,5 und sein spec. Gew. = 2,441. Vor dem Löthrohr schmilzt es ohne Aufschäumen zu weifsem Email. Die Analyse, von C. Bechi ausgeführt, ergab folgende Resultate : Sloanit.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	NaO	KO	HO	Summe
42,187	35,000	8,119	2,670	0,250	0,030	12,500	100,756

Bechi berechnete hiernach die Formel 3 RO, 2 SiO_3 + 6 (Al_2O_3, SiO_3) + 12 HO, welche das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 3 : 18 : 24 : 12 voraussetzt. Die Analyse ergiebt dasselbe = 3,79 : 18 : 24,60 : 12,2.

3) *Schneiderit.* Dieses Mineral kommt mit den vorigen und mit Humboldtit? zusammen in weifsen undurchsichtigen verworren-blättrig-strahligen Massen von Härte 3 vor. Vor dem Löthrohr schmilzt es unter Aufschäumen zu blauem Email. Von Säuren wird es in der Kälte unter Bildung von Kieselgallerte zersetzt : Schneiderit.

SiO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	KO, NaO	HO	Summe
47,794	19,382	16,765	11,029	1,621	3,409	100,000

Bechi berechnete die Formel 3 (3 RO, 2 SiO_3) + 3 Al_2O_3, 2 SiO_3 + 3 HO, zweifelt aber selbst an deren Richtigkeit. Das Sauerstoffverhältnifs von RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO ist = 3,17 : 3 : 8,39 : 1,00, woraus sich auch die einfachere Formel 3 RO, 2 SiO_3 + Al_2O_3, SiO_3 + HO ableiten läfst.

4) *Savit.* Dieses mit Picranalcim zusammen vorkommende Mineral erscheint in farblosen durchsichtigen zugespitzten oder gerade abgestumpften tetragonalen Prismen von Härte 3,2 und von 2,45 spec. Gew. Die Krystalle sind sehr dünn und etwa 1 Centimeter lang. Vor dem Savit.

Savit. Löthrohr sind sie sehr schwer schmelzbar. Die Analyse ergab :

SiO_3	Al_2O_3	MgO	NaO	KO	HO	Summe
49,167	19,663	13,500	10,520	1,280	6,575	100,655

Es folgt hieraus das Sauerstoffverhältnifs von $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 1 : 1,11 : 3,15 : 0,70$, wonach Bechi die Formel $3\,RO,\ 2\,SiO_3 + Al_2O_3,\ SiO_3 + 2\,HO$ bildete. Das Mineral ist hiernach nahe verwandt mit dem Schneiderit. Es unterscheidet sich von diesem durch den doppelt so grofsen Wassergehalt, sowie durch die Ersetzung des Kalks durch Natron. Es verdient hervorgehoben zu werden, dafs mehrere der vorstehenden Zeolithe aus dem Gabbro rosso in Toscana als einen der Hauptbestandtheile Magnesia enthalten, die man bisher in Zeolithen nur als untergeordneten Bestandtheil fand.

Pimelit. W. Baer (1) analysirte Pimelit, den er von Glocker aus dessen Privatsammlung erhielt. Das Mineral hatte die Härte 2,5, flachmuschligen Bruch, war wachsglänzend, kantendurchscheinend, fettig anzufühlen und klebte nicht an der Zunge. Das spec. Gew. des Pulvers bestimmte Baer = 2,71 bis 2,76. Von Chlorwasserstoffsäure wurde es sowohl vor als nach dem Glühen leicht zersetzt. In der Glasröhre erhitzt gab es Wasser und schwärzte es sich unter Entwickelung eines bituminösen Geruchs. Die Analyse gab im Mittel aus zwei Bestimmungen folgende Resultate, nach Abzug von 0,52 pC. einer von Baer für einen Halb-Kohlenwasserstoff gehaltenen Substanz auf 100 Theile berechnet :

SiO_3	Fe_2O_3	Al_2O_3	MgO	NiO	HO	Summe
35,80	2,69	23,04	14,66	2,78	21,03	100,00

Baer berechnete hieraus die Formel $3\,RO,\ SiO_3 + 2\,(R_2O_3,\ SiO_3) + 9\,HO$, welcher das gefundene Sauerstoffverhältnifs $RO : R_2O_3 : SiO_3 : HO = 3 : 5,41 : 8,89 : 8,76$ nahe entspricht. Es ist hiernach dieser Pimelit verschieden sowohl von dem durch Klaproth analysirten (Chrysopraserde), als auch von dem durch Schmidt untersuchten.

(1) J. pr. Chem. LV, 49 u. 121; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 439.

Jenkinsit. Einem von Jenkins bei Monroe in Orange-County in New-York gefundenen Mineral hat C. U. Shepard (1) den Namen Jenkinsit gegeben. Es erscheint als schwärzlichgrüner, oft olivengrüner, sammetartiger Ueberzug auf Magneteisen und dunkelgrüner Hornblende, oder in bis zu $^{1}/_{4}$ Zoll dicken, dem Arragonit nicht unähnlichen, schwach glasglänzenden, durchscheinenden Fasern, welche wahrscheinlich dem rhombischen Krystallsystem angehören. Die Härte ist = 2,6 und das spec. Gew. = 2,4 bis 2,6. — Vor dem Löthrohr erhitzt verliert es Wasser, wird schwarz, stark magnetisch und schmilzt in dünnen Splittern zum schwarzen Korn. Mit Borax giebt es Eisenreaction. Von Königswasser wird es leicht zersetzt, unter Abscheidung von Kieselsäure. Aufser den genannten Bestandtheilen ergab die qualitative Prüfung noch Magnesia. Nach Alkalien wurde nicht gesucht und eine quantitative Analyse noch nicht gemacht. Shepard stellt das Mineral dem Pikrosmin von der Engelsburg zunächst.

Silicate mit Hydraten. Ripidolith. N. Kokscharow (2), dem man schon mehrere ausgezeichnete krystallographische Arbeiten verdankt, hat den Ripidolith (Chlorit nach G. Rose) zum Gegenstande einer sorgfältigen Untersuchung gemacht und deren Ergebnisse mit den von Breithaupt, G. Rose, Descloizeaux und Kobell an diesem Mineral ausgeführten Messungen, sowie mit den von Descloizeaux und Froebel bei der Messung des Pennins erhaltenen Resultaten verglichen. Kokscharow hat an den theils selbst zu Achmatowsk gesammelten, theils in den Petersburger Sammlungen ausgewählten Krystallen 13 neue Rhomboëder und 8 hexagonale Pyramiden von der Form m P 2 gefunden, welche letztere jedoch nur tetartoëdrisch ausgebildet, nämlich als trigonale Trapezoëder vorkommen. Unter Zugrundelegung eines besonders gut

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 392; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 379. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 519; Notiz in Jahrb. Miner. 1853, 62; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 437, aus Verhandl. d. Petersb. mineralog. Gesellschaft, 1850 bis 1851, 51.

Ripidolith. spiegelnden und in Begleitung seines Gegenrhomboëders an den Krystallen von Achmatowsk oft vorherrschend auftretenden Rhomboëders von 113° 58′ Neigung gegen die Endfläche bezeichnete Kokscharow die erwähnten Rhomboëder mit ± R, $\frac{2}{3}$ R, $\frac{4}{5}$ R, — $\frac{8}{5}$ R, $\frac{7}{3}$ R, $\frac{11}{3}$ R, $\frac{5}{3}$ R, — $\frac{8}{3}$ R, $\frac{7}{3}$ R, — $\frac{11}{3}$ R, — 2 R, $\frac{14}{25}$ R und $\frac{27}{13}$ R. Die beiden letzteren Rhomboëder betrachtet Kokscharow als noch zweifelhaft, und bei den nicht mit + oder — bezeichneten Rhomboëdern blieb die Stellung unentschieden. Für die Trapezoëder berechnete Kokscharow die Coëfficienten $\frac{4}{3}$, $\frac{5}{3}$, $\frac{7}{3}$, $\frac{8}{3}$, $\frac{12}{5}$, $\frac{13}{5}$, $\frac{8}{11}$ und $\frac{27}{13}$, und von diesen sind $\frac{8}{3}$ und $\frac{27}{13}$ ebenfalls noch zweifelhaft. Unter Beziehung auf obiges Grundrhomboëder bezeichnete Kokscharow das von G. Rose am Ripidolith aus dem Zillerthal gemessene Rhomboëder von 104° 10′ bis 20′ Neigung gegen die Endfläche mit $\frac{7}{4}$ R, das von Descloizeaux gleichfalls am Ripidolith aus dem Zillerthal gemessene und als hexagonale Pyramide (Polkanten = 132° 40′) betrachtete mit $\frac{8}{3}$ R, das von Breithaupt als Grundrhomboëder angenommene mit $\frac{4}{7}$ R, das von Froebel am Pennin gemessene frageweise mit $\frac{14}{3}$, das von Descloizeaux gleichfalls am Pennin gemessene Rhomboëder von 63° 15′ an den Polkanten mit $\frac{13}{3}$ R, und das von Breithaupt am Lophoït als — 2 R bestimmte Rhomboëder mit $\frac{8}{3}$ R. Die von Kobell am Ripidolith von Achmatowsk gefundene hexagonale Pyramide, welche Naumann als $\frac{1}{2}$ P 2 deutet, dürfte nach Kokscharow $\frac{1}{4}$ ($\frac{8}{3}$ P 2) sein.

Kämmererit. Kokscharow hat auch den Kämmererit wiederholt gemessen. Die sehr deutlich spiegelnden Krystalle waren Combinationen des hexagonalen Prismas mit zwei spitzen und einer stumpfen hexagonalen Pyramide. Die frühere (1) Messung hatte die Neigung der mittleren, als Grundgestalt gewählten Pyramide zur Endfläche = 95° 34′ ergeben,

(1) Verhandl. der k. russ. mineralog. Gesellschaft in Petersburg, 1848 und 1849, 18.

während derselbe Winkel bei der neueren Messung für die abwechselnden Flächen etwas verschieden, nämlich = 95° 34′ und 95° 16′ gefunden wurde. Beide Hälften der Pyramide dürften defshalb nach Kokscharow von einander verschieden sein und der Kämmererit zum Ripidolith gehören, zu dem ihn auch Brooke und Miller (1) stellen. Auf das Grundrhomboëder des Ripidoliths bezogen wäre die mittlere Pyramide = ± $\frac{23}{3}$ R, die spitzere = ± $\frac{43}{3}$ R, und die stumpfere, deren Neigung zur Endfläche = 108° 58′ bis 109° 8′ gefunden wurde, = ± $\frac{2}{7}$ R. Kämmererit.

A. Mac-Donnel (2) erhielt bei der Analyse eines von etwas Talk durchwachsenen und mit kleinen Granaten besetzten Pennins aus dem Nikolai-Thal in Wallis folgende Resultate : Pennin.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	HO	Cr_2O_3	Summe
33,64	10,64	8,83	34,95	12,40	Spur	100,46

K. List (3) hat das von Jasche als strahliger Chlorit bezeichnete Mineral vom Büchenberge bei Elbingerode am Harze analysirt. Dasselbe bildet schmale Gangtrümmer, begleitet von Kalkspath, in Schalstein. Es ist blättrig-strahlig, glasglänzend, ins Perlmutterglänzende geneigt, und dunkel-lauchgrün. Die Härte ist = 2,5. Vor dem Löthrohr schmilzt es nur an den Kanten zu dunklem Email. Von Chlorwasserstoffsäure wird es schon in der Kälte unter Gallertebildung zersetzt. Das zur Analyse verwandte Mineral war zur Trennung des Kalkspaths vorher mit verdünnter Essigsäure behandelt worden. Metachlorit.

SiO_3	Al_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	HO	Summe
23,77	16,43	40,36	3,10	0,74	1,37	0,08	13,75	99,60

List leitete hieraus die Formel 3(2 RO, SiO_3) + 3 RO, 2 Al_2O_3 + 9 HO ab, indem er die Annahme eines Aluminats als zweites Glied der Formel für zulässiger hält, als die eines Eisenoxydulhydrats in der ebenfalls der Analyse ent-

(1) W. Phillips' Mineralogy, new. edit. by Brooke and Miller 1852, 426. — (2) Proceedings of the R. Irish Academy, V, part 2, 307. — (3) Zeitschr. d. deutschen geol. Gesellsch. IV, 634.

sprechenden Formel 3 FeO, 2 SiO_3 + 2 Al_2O_3, SiO_3 + 3(2 FeO, 3 HO). List schlägt für das zu den Chloriten gehörige und unter diesen zunächst dem Aphrosiderit verwandte Mineral den Namen *Metachlorit* vor.

Clinochlor.

W. P. Blake (1) hat sich überzeugt, dafs der Chlorit (Ripidolith) von Achmatowsk optisch einaxig ist und demnach der Clinochlor (2), der zweiaxig ist, nicht zu jenem gehört.

Silicate mit Fluoriden, Sulfaten, Boraten und Titanaten. Humit und Chondrodit.

Veranlafst durch die von Scacchi bei der krystallographischen Untersuchung des Humits erhaltenen merkwürdigen Resultate (3) hat Rammelsberg (4) dieses Mineral, sowie auch den Chondrodit einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen, wozu er das Material von H. Rose erhielt, der es von Scacchi selbst bekommen hatte. Sie ergab, dafs den krystallographischen Unterschieden der 3 Humittypen ähnliche chemische Unterschiede zu entsprechen scheinen. Rammelsberg wiederholte zunächst seine früheren Analysen des amerikanischen Chondrodits (dessen spec. Gew. er jetzt = 3,189 und 3,22 bestimmte), indem er zur Bestimmung des Fluors H. Rose's neuere Methode anwandte. Die Analyse ergab, wie die nachfolgende Zusammenstellung der neueren Analysen I, II, III mit zwei der älteren IV, V zeigt, fast dieselben Resultate wie die früheren :

	I.	II.	III.	IV.	V.	Mittel aus I. bis V. *)
SiO_3	34,06	32,98	30,77	33,06	33,97	33,52
MgO	54,94	56,90	57,47	55,46	56,79	56,30
FeO	3,69	2,22	1,78	3,65	3,48	2,96
Fl	7,98	7,43	—	7,60	7,44	7,46
Summe	100,67	99,53		99,77	101,68	100,24

*) Mit Ausnahme der Kieselerde in Analyse III, zu welcher von demselben Material diente, wie zu IV und V.

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 116. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 806. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 807. — (4) Pogg. Ann. LXXXVI, 404 bis 417; im Ausz. Berl. Acad. Ber. 1852, 345; J. pr. Chem. LVII, 40; Pharm. Centr. 1852, 602; Jahrb. Miner. 1853, 176; Instit. 1852, 367; Sill. Am. J. [2] XV, 279.

Bei einem besonderen Versuche wurden 6,97 pC. Fluor erhalten. — Die früher für den Chondrodit aufgestellten Formeln $MgFl + 2(3 MgO, SiO_3)$ und $MgFl, MgO + 2(3 MgO, SiO_3)$ hält Rammelsberg nicht für annehmbar, da sie den Resultaten der Analyse nicht genau genug entsprechen; er glaubt vielmehr, dafs hier wie bei anderen fluorhaltigen Silicaten eine Vertretung von Sauerstoff durch Fluor anzunehmen und demgemäfs der Chondrodit als ein Magnesiasilicat zu betrachten sei, mit welchem eine gewisse Quantität eines mit ersterem gleichmäfsig zusammengesetzten und isomorphen Fluorürs verbunden wäre. Da die Analyse das Sauerstoffverhältnifs von $SiO_3 : MgO = 3 : 3{,}99 = 3 : 4$ ergab und von dem ganzen Sauerstoffgehalt $\frac{1}{13}$ durch Fluor ersetzt ist, so stellte Rammelsberg für den Chondrodit die Formel $4 MgFl, SiFl_3 + 12(4 MgO, SiO_3)$ auf. Humit und Chondrodit.

Die zur Analyse verwandten Humite des Typus I waren krystallisirt, graugelb, und hatten ein spec. Gew. von 3,216. Ihre Quantität reichte nur zu Einer Analyse hin. Die Humite des Typus II stellten bräunlichgelbe Krystallfragmente von 3,190 spec. Gew. dar, und die des Typus III eben solche Fragmente von gelblichweifser Farbe und von 3,177, 3,200 und 3,210 spec. Gew. Alle wurden gleich dem Chondrodit von Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure unter Gallertebildung zersetzt. Die Analysen wurden nach derselben Methode, wie die des Chondrodits ausgeführt, und es wurde bei den Analysen I, II a und III a, b durch Glühen mit kohlens. Natron, bei den übrigen durch Behandlung mit Schwefelsäure aufgeschlossen :

Typen	SiO_3	MgO	FeO	CaO	Al_2O_3	Fl	Summe
I.	34,80	60,08	2,40	—	—	3,47	100,75
II a.	33,26	58,02	2,30	0,74	0,90	5,04	100,26
b.	—	57,82	2,29	—	1,23	—	—
III a.	37,23	57,78	1,57 *)	—	—	2,33	98,91
b.	36,11	56,69	1,49 *)	—	—	2,90	97,19
c.	—	56,02	1,95 *)	—	—	—	—
Mittel aus II a, b.	33,26	57,92	2,30	0,74	1,06	5,04	100,32
Mittel aus III a, b, c.	36,67	56,83	1,67	—	—	2,61	79,78

*) nebst Spuren von Thonerde.

Humit und Chondrodit.

Nach Abzug des als Beimengung betrachteten Kalks und der Thonerde berechnete Rammelsberg unter Anwendung der bei der Aufstellung der Chondroditformel befolgten Grundsätze für die drei Humitvarietäten die folgenden Formeln, welchen wir zum Vergleich die Formel des Chondrodits nochmals beisetzen :

Chondrodit	$4\,MgFl, SiFl_2 + 12\,(4\,MgO, SiO_2)$
Humit II.	$4\,MgFl, SiFl_2 + 18\,(4\,MgO, SiO_2)$
Humit I.	$4\,MgFl, SiFl_2 + 27\,(4\,MgO, SiO_2)$
Humit III.	$4\,MgFl, SiFl_2 + 36\,(4\,MgO, SiO_2)$

Die Humite haben hiernach mit dem Chondrodit gleiche allgemeine chemische Constitution und sie unterscheiden sich von diesem, sowie unter einander selbst nur hinsichtlich ihres Fluorgehaltes. Es wäre demnach, wie Rammelsberg bemerkt, der Chondrodit als der vierte Humittypus zu betrachten und es dürfe erwartet werden, dafs seine Krystallform mit derjenigen der Humite übereinstimme, wenn sie dereinst deutlich gefunden würde.

Um die oben angedeuteten Beziehungen der chemischen Zusammensetzung der Humite zu deren Axenverhältnissen deutlicher hervortreten zu lassen, sowie um die von Scacchi gefundene Isomorphie des Humits mit Chrysolith näher nachzuweisen und die Formen der Humite unter sich vergleichbarer zu machen, setzte Rammelsberg Scacchi's Makrodiagonale der Humite = 1 und dividirte deren Brachydiagonale durch 2, so dafs die Axenverhältnisse der drei Typen folgende werden :

	Hauptaxe	Makrodiagonale	Brachydiagonale
Typus II.	2,9086	: 1 :	0,46315
„ I.	4,0764	: 1 :	0,46287
„ III.	5,2430	: 1 :	0,46260

Es verhalten sich dann, wie schon Scacchi hervorgehoben, die Hauptaxen der Humite bei gleichen Seitenaxen wie 5 : 7 : 9, und es ergeben sich durch Division der Hauptaxen durch diese Zahlen obige Axenverhältnisse wie folgt :

Humit und Chondrodit.

Typus II.	0,58178	:	1	:	0,46815
" I.	0,58284	:	1	:	0,46287
" III.	0,58256	:	1	:	0,46260
Mittel	0,58223	:	1	:	0,46287
Chrysolith	0,5868	:	1	:	0,4645

Das Mittel aus diesen Zahlen ist das den 3 Humittypen gemeinschaftliche Axenverhältnifs, welches zugleich dasjenige des Chrysoliths nach den Messungen von G. Rose, Mohs und Scacchi ist. Um Scacchi's Bezeichnung der Humitformen unter Beziehung auf dieses gemeinschaftliche Axenverhältnifs umzuändern, sind bei allen Humitformen die Coëfficienten der Brachydiagonale mit 2, und diejenigen der Hauptaxe bei den Formen des Typus I mit 7, bei denen des Typus II mit 5 und bei denen des Typus III mit 9 zu multipliciren, so dafs Scacchi's P des ersten Typus = 7 $\breve{P}$ 2, P des zweiten Typus = 5 $\breve{P}$ 2 und P des dritten Typus = 9 $\breve{P}$ 2 wird. Eine Vergleichung der chemischen Zusammensetzung der Humite mit deren Formenverhältnissen ergiebt nun das interessante Resultat, dafs, wie aus der letzteren Zusammenstellung der Axenverhältnisse ersichtlich ist, die Hauptaxe sich bei steigendem Fluorgehalt verkleinert, während die Brachydiagonale sich vergröfsert, und dafs der Fluorgehalt zugleich einen Einflufs auf das Auftreten gewisser Flächenarten übt. (Bei gleichen Seitenaxen stehen die Hauptaxen der Grundformen der einzelnen Humittypen nahe im umgekehrten Verhältnifs zu deren Fluorgehalt, oder im geraden Verhältnifs zu deren Sauerstoffgehalt, denn 27 : 4,076 = 36 : 5,434 = 18 : 2,717. Dem Chondrodit käme hiernach die Hauptaxe = 1,811 zu.) Die Isomorphie des Humits mit Chrysolith erklärt Rammelsberg aus der Gleichheit ihrer Atomvolume, und er erinnert zugleich daran, dafs beide Mineralien noch dadurch in näherer Beziehung zu einander stehen, dafs A. Erdmann im Olivin von Tunaberg und Elfdalen deutliche Spuren von Fluor fand. — Chrysoberyll und Bittersalz, sowie wahrscheinlich auch Zinkvitriol und Nickelvitriol sind

Humit und Chondrodit. nach Rammelsberg ebenfalls isomorph (homöomorph) mit Chrysolith und Humit.

Um die Formen der drei Humittypen einfacher, als von Scacchi geschehen, auf einander zu beziehen und deren Reihenbildung in der Bezeichnung anschaulicher hervortreten zu lassen, betrachtet J. D. Dana (1) die Flächen i^3 des ersten und dritten Typus ($= \frac{1}{3} \bar{P} \infty$ und $= \frac{1}{4} \bar{P} \infty$) und i des zweiten Typus ($= \frac{1}{2} \bar{P} \infty$), deren Neigung zur Endfläche nahe dieselbe ist, als homolog. Er bezeichnet dieselben mit $\frac{1}{2} \bar{P} \infty$ und wählt als Grundformen für die einzelnen Typen hypothetische Pyramiden aus der Reihe r ($= m \bar{P} 2$), deren Brachydiagonalen er, wie auch Rammelsberg gethan, nur halb so grofs annimmt, als Scacchi gethan. Die Axenverhältnisse dieser drei Grundformen sind dann folgende :

	Brachydiagonale		Makrodiagonale		Axe
Typus I.	0,4629	:	1	:	1,3588 $= \frac{1}{3}$ von 4,0764
„ II.	0,4629	:	1	:	1,4536 $= \frac{1}{2}$ „ 2,9090
„ III.	0,4629	:	1	:	1,3115 $= \frac{1}{4}$ „ 5,2430

Bei der Bezeichnung der Formen des Typus I erhalten dann die Pyramiden der Hauptreihe die Coëfficienten $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{6}$ $\frac{3}{8}$ $\frac{3}{10}$, die der Reihe $m \bar{P}$ die Coëfficienten $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{6}$ $\frac{3}{10}$ und die Brachydomen die Coefficienten $\frac{3}{1}$ $\frac{3}{2}$ $\frac{3}{3}$ $\frac{3}{4}$ $\frac{3}{5}$. Aehnliche Reihen von Brüchen mit dem Zähler 2 erhalten die Formen des Typus II, und mit dem Zähler 4 die des Typus III. (In der Rammelsberg'schen Bezeichnung treten die Reihen eben so deutlich hervor. Die Zähler der Brüche sind dort = 7, 5 und 9).

Melinophan. Als *Melinophan* bezeichnete Th. Scheerer (2) vorläufig ein Mineral, welches er schon vor längerer Zeit im Zirkonsyenit von Frederiksvärn und von Brevig in Begleitung von Pyrochlor, Zirkon, Elaeolith, Glimmer, Flufsspath und Magneteisen gefunden hatte. Er erhielt dasselbe später wieder von Bondi als Varietät des Wöhlerits bezeichnet,

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 175. — (2) J. pr. Chem. LV, 449; im Ausz. Jahrb. Min. 1853, 184; Sill. Am. J. [2] XV, 432.

dem es in Farbe und Glanz ähnlich ist, von dem es sich aber durch geringere Härte unterscheidet. Von Brevig ist es schwefelgelb, citronengelb oder honiggelb, von Frederiksvärn bräunlich und graulichgelb. Die Härte ist = 5, das spec. Gew. = 3,00. Spaltbarkeit findet sich nach einer Richtung, doch dürften die Spaltungsflächen auch Zusammensetzungsflächen sein. Eine von R. Richter ausgeführte annähernde Analyse ergab 44,8 pC. Kieselsäure, 2,2 Beryllerde, 12,4 Thonerde, 1,4 Manganoxyd, 1,1 Eisenoxyd, 31,5 Kalk, 0,2 Magnesia, 2,6 Natrium, 2,3 Fluor und 0,3 pC. Niobsäure, Zirkonerde, Ceroxyd und Yttererde. — Scheerer glaubt, dafs das Mineral vielleicht zum Leukophan gehöre. Melinophan.

Nach Mittheilungen von R. A. Philippi (1) ist der Fundort des Lasursteins (2) in den Cordilleren bei den Quellen der Bäche Cazadero und Vias, welche sich in den Rio Grande ergiefsen, in geringer Entfernung von der Wasserscheide. Das Mineral findet sich dort in Stücken verschiedener Gröfse in einer mächtigen Schicht weifsen Kalksteins, die auf Thonschiefer ruht. Lasurstein.

C. Bechi (3) analysirte Datolith aus Geoden in Gabbro rosso in Toscana, wo derselbe in Begleitung von Apophyllit und Schneiderit auf ähnliche Weise vorkommt, wie an der Seifser Alpe : Datolith.

SiO_3	BO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	HO	Summe
37,500	22,033	0,852	35,341	2,121	1,562	99,409

Bechi leitete hieraus die unwahrscheinliche Formel 2 ($3\,CaO$, $4\,SiO_3$) + 3 (CaO, BO_3) + MgO, 2 HO ab. Eine einfachere Formel ergiebt sich, wenn man nach Rammelsberg's (4) Vorgang und in Rücksicht auf die von Naumann aus Rammelsberg's Turmalinanalysen gezogenen Schlüsse (vgl. S. 884) die Borsäure als Basis betrachtet. Die Formel wird dann 3 (2 RO, SiO_3) + 3 (Al_2O_3, BO_3), SiO_3 + HO.

(1) Jahrb. Miner. 1852, 686. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 809. — (3) Sill. Am. J. [2] XIV, 65; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 337; Pharm. Centr. 1853, 357. — (4) Rammelsberg's Handwörterbuch I, 187.

— Aus der obigen Analyse folgt das Sauerstoffverhältnifs von RO : (Al_2O_3, BO_3) : SiO_3 : HO = 6 : 8,53 : 10,9 : 0,66, welches wohl = 6 : 9 : 12 : 1 anzunehmen sein dürfte, wie es letztere Formel voraussetzt.

Turmalin. Bekanntlich äufserte Rammelsberg in seiner schönen Abhandlung über die Zusammensetzung der Turmaline (1), dafs die Resultate seiner Analysen nur dann zu einer gleichmäfsigen chemischen Constitution aller Turmaline führen, wenn man den Sauerstoff der Borsäure mit dem der Basen RO und R_2O_3 zusammenfasse, indem sich dann aus allen seinen Analysen mit Ausnahme von Nr. 30 das Sauerstoffverhältnifs von RO + R_2O_3 + BO_3 : SiO_3 = 4 : 3 ergebe, woraus jedoch Nichts für die chemische Constitution der Turmaline gefolgert werden könne. Nun hat aber C. F. Naumann (2) gezeigt, dafs gerade die Beständigkeit dieses Sauerstoffverhältnisses das wichtigste Resultat der Rammelsberg'schen Analysen ist. Er erblickt darin ein durchgreifendes Grundgesetz, welches die ganze Turmalinspecies in allen ihren Varietäten beherrscht, das eigentliche Band, welches alle Turmalinvarietäten bei noch so sehr wechselndem Gehalte an Basen RO und R_2O_3 verknüpft. Der Ansicht folgend, dafs die Borsäure in den Turmalinen, wie es Rammelsberg selbst schon bei mehreren anderen Mineralien angenommen, gar nicht die Rolle einer Säure, sondern die einer Basis R_2O_3 spiele, berechnete Naumann aus Rammelsberg's Analysen die allgemeine Formel m (R_2O_3, SiO_2) + RO, n SiO_2, welche in allen Turmalinen der Bedingungsgleichung 3 m + 1 : 2 m + 2 n = 4 : 3, oder m = 8 n − 3 Genüge leisten mufs. Aus den beiden einfachsten hieraus folgenden Verhältnissen n = $\frac{1}{2}$; m = 1 und n = 1; m = 5 ergeben sich die zwei Formeln 2 (R_2O_3, SiO_2) + 2 RO, SiO_2 und 5 (R_2O_3, SiO_2)

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 742. — (2) Sitzungsberichte der math.-phys. Classe der k. sächs. Gesellsch. der Wissenschaften (1852) I, 4; J. pr. Chem. LVI, 385; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 442.

+ RO, SiO_2, welche Naumann als die Formeln zweier Normalvarietäten des Turmalins betrachtet, aus welchen alle übrigen Turmaline in schwankenden, unbestimmten Verhältnissen gemischt sind. Er hebt dabei hervor, dafs demnach für die meisten Turmaline eine Art von Heteromerie bestehe, bei der aber die beiden heteromeren und isomorphen Substanzen durch ein *gemeinsames* chemisches *Grundgesetz* an einander gekettet seien, und in allen anderen Fällen der Heteromerie scheine ein ähnliches allgemeines stöchiometrisches Gesetz zu Grunde zu liegen, was er für die Glimmerarten specieller zeigte. — Zu im Wesentlichen ganz gleichen Folgerungen wie Naumann gelangte auch R. Hermann (1). Bei der Vergleichung der Turmalinanalysen Rammelsberg's mit seinen eigenen früher ausgeführten fand er, dafs auch sie das constante Sauerstoffverhältnifs 4 : 3 ergeben, wenn man die Borsäure als Vertreter von Thonerde betrachtet, und auch er nimmt jetzt für die Turmaline zwei Grundmischungen an, wovon die eine : a = 2 (R_2O_3, SiO_2) + 2 RO, SiO_2, die andere : b = 6 (R_2O_3, SiO_2) + RO, SiO_2 ist (2). Turmalin.

Bekanntlich fand Rammelsberg (3) im Schorlamit nur 15,32 und 17,36 pC. Titansäure, während Whitney (4) und Crofsley (5) 20,43 bis 22,10 pC. darin gefunden hatten. Bei Wiederholung seiner Analyse erhielt Rammelsberg (6) jetzt dasselbe Resultat, wie Whitney. Das Mineral hatte 3,827 spec. Gew., und das Aufschliefsen geschah mittelst Fluorwasserstoffsäure. Schorlamit.

SiO_2	TiO_2	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	Summe
25,24	22,34	20,11	1,57	29,38	1,36	100,00

(1) J. pr. Chem. LV, 451. — (2) Es dürfte hier an Laurent's Ansichten über die Constitution der Basen R_2O_3 und deren Isomorphie mit den Basen RO zu erinnern sein. (Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 31 u. 1168; f. 1849, 220.) — (3) Vgl. Jahresber. f. 1849, 770 u. f. 1850, 748. — (4) Ebendas. — (5) Ebendas. — (6) Pogg. Ann. LXXXV, 301; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 488; Pharm. Centr. 1852, 295; Sill. Am. J. [2] XV, 443.

Die von Whitney aufgestellte Formel 3 CaO, SiO_3 + Fe_2O_3, SiO_3 + CaO, 2 TiO_2 änderte Rammelsberg in die Formel 2 (2 RO, SiO_3) + Fe_2O_3, 2 TiO_2 um.

Titanate, Niobate u. a. Rutherfordit. Bei einer wegen eines Unfalls nicht beendigten Analyse von Rutherfordit, den er von Shepard (1) bekommen hatte, erhielt T. S. Hunt (2) 58,5 pC. Titansäure, 10 pC. Kalk und einen durch Ammoniak ausgefällten röthlichen gelatinösen Niederschlag, der nicht Thonerde war, sich aber auch nicht wie Ceroxyd verhielt, welches Shepard im Rutherfordit gefunden haben will. Das spec. Gew. bestimmte Hunt = 5,55, und er hält gleich Shepard das dem Samarskit sehr ähnliche Mineral wegen des hohen Gewichts für neu.

Columbit. T. S. Hunt (3) analysirte Columbit von Haddam in Connecticut, wo derselbe etwa 2 (engl.) Meilen von dem berühmten Beryllfundorte vorkommt, welcher Berylle von 4 bis 5 Zoll Dicke und 2 Fuſs Länge liefert. Der Columbit findet sich zusammen mit Feldspath, Glimmer und Beryll und es kamen Krystalle von mehreren Unzen Gewicht vor. Der gröſste bis jetzt dort gefundene Krystall, jetzt im Besitz von Silliman d. J., wiegt 36 Unzen. Der untersuchte Columbit hatte die Härte 6, ein spec. Gew. von 5,85, war halbmetallisch glänzend, eisenschwarz mit blauem Anflug und gab ein dunkel chocoladebraunes Pulver (Analyse I). — H. Müller (4) hat im Pegmatit bei Tirschenreuth Columbit entdeckt, in Begleitung von Beryll, Schörl und Uranglimmer. Die Form der Krystalle bestimmte Naumann als die des Columbits, und eine Analyse gab die neben II stehenden Resultate :

	Metallsäuren	FeO	MnO	CaO	SnO_2	Summe
I.	80,60 *)	15,57	3,25	0,50	Spur	99,92
II.	73,60 †)	22,10	5,20	—	0,7	101,60

*) Vorzugsweise Niobsäure. — †) Niobsäure und Pelopsäure.

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 811. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 344; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 342. — (3) Sill. Am. J. [2] XIV, 340; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 341. — (4) Correspondenzblatt des zool.-min. Vereins in Regensburg 1852, 73; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 183; Jahrb. Miner. 1853, 367.

T. S. Hunt (1) analysirte Samarskit, den C. U. Shepard im Jahr 1850 im Goldsand von Rutherford-County in Nord-Carolina aufgefunden hat. Die zur Analyse verwandte Probe war undurchsichtig, eisenschwarz, auf dem Bruche muschlig, sammetschwarz und stark glänzend wie Obsidian. Das Pulver war nelkenbraun. Aufsen enthielt sie etwas Quarz und eine gelbliche erdige Materie beigemengt, wefshalb Hunt das spec. Gew. nur = 5,45 fand, während Shepard dasselbe bei Anwendung reinerer Stücke = 5,69 und die Härte = 5,5 bestimmt hatte. Von concentrirter Schwefelsäure wurde das Mineral schnell und vollständig zersetzt. Die Analyse gab 54,81 pC. Niobsäure, 17,03 Uranoxyd, 14,07 Eisenoxydul, 11,11 Yttererde, 3,95 Ceriumoxyd nebst den dasselbe begleitenden Oxyden, und 0,24 Glühverlust. Samarskit.

D. D. Owen (2) hat ein neues Mineral aus der Umgebung von Nevada-City in Californien beschrieben. Es erscheint in faserigen Massen oder büschelförmig gruppirten Nadeln von tiefgelber Farbe. Vor dem Löthrohr schmilzt es leicht und breitet sich auf dem quarzigen Muttergestein zu einem bläulichen Ring aus. Mit Phosphorsalz giebt es eine grüne Perle. Eine nur annähernd genaue Analyse ergab 40 pC. Molybdänsäure, 35 Eisenoxyd, 2 Magnesia, 8 Alkali und 15 pC. Wasser. In einer von Blake erhaltenen kleinen Probe des Minerals fand auch W. J. Craw Molybdänsäure und Eisenoxyd. Molybdäns. Eisenoxyd.

Unter einer Anzahl interessanter Silbererze aus der Umgegend von Coquimbo, welche J. Domeyko (3) der *école des mines* in Paris zusandte, befand sich ein neues Mineral aus den Gruben von Jarilla, für welches Domeyko bei der Analyse die folgende eigenthümliche Zusammensetzung fand : Antimoniate, Phosphate. Antimons. Kupferoxyd-Quecksilberoxyd.

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 341; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 341. — (2) Sill. Am. J. [2] XIV, 279, aus Proc. Acad. Nat. Sc. Philad. VI, 108. — (3) Compt. rend. XXXV, 50; im Ausz. Instit. 1852, 223; Pharm. Centr. 1852, 735.

Antimons. Kupferoxyd-Quecksilberoxyd.

	SbO_5	HgO	CuO	Fe_2O_3	Gangart Eisenkies Fahlerz	Wasser und Verlust	Summe
I.	33,8	22,2	15,4	0,7	11,0	16,9	100,00
II.	38,28	25,14	17,44	—	—	19,14	100,00
III.	38,64	24,69	18,15	—	—	18,52	100,00

Domeyko hat aus seiner Analyse keine Formel berechnet. Nach Abzug der Beimengungen ergiebt sich die neben II stehende procentische Zusammensetzung. Sie führt zu der Formel 3 HgO, SbO_5 + 9 HO + 2 (3 CuO, SbO_5 + 9 HO), welcher die neben III stehenden Zahlen entsprechen. Es war dem Mineral ein Handstück reinen antimons. Quecksilberoxyds von gleichem Fundorte beigegeben, und von diesem soll dem Minerale nach Dufrenoy öfters sichtbar beigemengt sein. Es bleibt hiernach zweifelhaft, ob das analysirte Mineral als eine chemische Verbindung der beiden Antimoniate zu betrachten ist, oder ob dieselben blos zufällig in dem durch die Analyse nachgewiesenen Verhältnifs gemengt sind. Eine Beschreibung des Minerals ist leider nicht gegeben worden.

Pseudo-Apatit.

Nach C. Rammelsberg (1) ist das von Breithaupt als Pseudo-Apatit bezeichnete Mineral [als Pseudomorphose nach Pyromorphit (2)] theilweise zersetzter Apatit, wofür es schon O. Erdmann erklärt hatte (3), denn es braust mit Säuren und Ammoniak fällt aus der Lösung in Säuren den Kalk nicht vollständig aus. Die Analyse gab folgende Resultate :

PO_5	CaO	CaO	MgO	Fe_2O_3	CO_2 *)	Summe
40,30	48,38	5,40	0,14	1,78	4,00	100,00

*) Aus dem Verlust bestimmt.

Phosphorit.

Nach Krantz (4) kommt in der Nähe des am Schwarzerdekopf im Siebengebirge anstehenden Trachytconglomerats ein weifser feinkörniger, auf kleinen Drusenräumen

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 297; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 486; Pharm. Centr. 1852, 292; Jahrb. Miner. 1853, 184; Sill. Am. J. [2] XV, 434. — (2) A. Breithaupt, vollständiges Handbuch der Mineralogie II, 283. — (3) J. pr. Chem. V, 471. — (4) Verhandl. des naturhist. Ver. d. preufs. Rheinl., IX. Jahrg. (1852), 563.

mit kleinen Apatitkrystallen besetzter Phosphorit vor. Dauber fand darin 29,06 pC. Phosphorsäure, 51,76 Kalk, 4,05 Thonerde und Eisenoxyd mit Phosphorsäure und 2,65 Kieselsäure, nebst Kohlensäure, welche nicht bestimmt wurde. Chlor und Fluor fanden sich nicht. Phosphorit.

Den so seltenen Ytterspath (Xenotim) hat Gibbes (1) in Form von blauen Octaëdern in Goldsand von Georgia und C. W. Shepard in Goldsand von Mc. Dowal in Nord-Carolina gefunden. Ytterspath.

C. Rammelsberg (2) hat den Triphyllin von Bodenmais einer sorgfältigen Untersuchung unterworfen, wobei das Mineral, dessen spec. Gew. = 4,403 war, zur Abscheidung der Phosphorsäure theils mit kohlens. Natron geschmolzen, theils in Chlorwasserstoffsäure gelöst und die Lösung mit Ammoniak und Ammoniumsulfhydrat behandelt wurde : Triphyllin.

	PO_5	FeO	MnO	LiO	NaO	KO	HO	SiO_3	Summe
I.	39,35	41,42	9,43	7,08	1,07	0,35	1,28	—	99,98
II.	41,32	42,15	8,11	—	—	—	—	0,09	—
III.	40,22	37,30	10,98	7,48	1,83	0,82	—	0,40	99,03
IV.	41,98	39,01	10,69	—	—	—	—	—	—
Mittel	40,72	39,97	9,80	7,28	1,45	0,58	—	0,25	100,05

Rammelsberg berechnete hieraus die Formel $3(3RO, PO_5) + 2(4 RO, PO_5)$; giebt aber der einfacheren Formel $3 RO, PO_5 + 4 RO, PO_5$ den Vorzug, welche der Analyse I vollkommen entspricht und zu welcher auch, wie Rammelsberg zeigte, eine früher von ihm ausgeführte (3) Analyse des von Fuchs gleich dem Triplit von Bodenmais für verwitterten Triphyllin angesprochenen Heterosits von Limoges führt, wenn man darin Eisen und Mangan als Oxydule berechnet. Bei der Verwitterung des Triphyllins werden nämlich beide oxydirt, die Alkalien zum Theil

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 142; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 56. — (2) Pogg. Ann. LXXXV, 439; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 283; Pharm. Centr. 1852, 451; Sill. Am. J. [2] XV, 445. — (3) Rammelsberg fand darin 32,18 pC. PO_5, 31,46 Fe_2O_3, 30,01 Mn_2O_3, 6,35 HO (Rammelsb. Handw. IV. Suppl. 98).

Triphyllin. oder ganz fortgeführt und dafür Wasser aufgenommen. Rammelsberg erinnert hierbei an die von Craw ausgeführten Analysen des Triphyllins von Norwich in Massachusets (1), Damour's Analyse des Alluaudits von Chanteloube (2) und an Fuchs' Analyse des Triplits von Bodenmais (3). — G. Rose (4) giebt der einfacheren von Fuchs aufgestellten Formel 3 RO, PO_5 den Vorzug.

Der Triphyllin von Bodenmais ist auch von G. C. Wittstein (5) analysirt worden. Er verwandte dazu ein schön hellblaues, nicht im mindesten verwittertes, aber von etwas Quarz durchwachsenes Handstück.

PO_5	Fe_2O_3	FeO	MnO	MgO	LiO	NaO	KO	HO	Summe
41,09	3,31	35,61	11,40	0,48	5,47	0,87	0,07	1,03	99,33

Wittstein giebt ebenfalls der Formel von Fuchs den Vorzug.

Childrenit. C. Rammelsberg (6) analysirte auch Childrenit, den er von Brooke, Krantz und Lettsom erhalten hatte. Die kleinen durchsichtigen, lebhaft glasglänzenden Krystalle von gelbbrauner bis schwärzlicher Farbe safsen drusenartig vereinigt, oder als Ueberzug fest auf mit Quarz, Kupferkies und Eisenkies verwachsenem Eisenspath, und zeigten die durch Brooke's Messungen bekannten Formen P . $\frac{1}{3}$P . 3$\check{P}\infty$. $\infty\check{P}\infty$ und 0P, sowie Spaltbarkeit nach P und $\infty\check{P}\infty$. Ihre Härte bestimmte Rammelsberg = 5 und ihr spec. Gew. = 3,247. Das Pulver war gelblich. Bei dem Erhitzen gab das Mineral viel Wasser, und vor dem Löthrohr schwoll es unter blaugrüner Färbung der Flamme zu einzelnen Verästelungen auf und bildete zuletzt eine zerklüftete, theils schwarze, theils braunrothe, an den Kanten abgerundete Masse. Mit Flüssen rea-

(1) Vgl. Jahresber. f. 1850, 756. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1216. — (3) Rammelsberg's Handw. II, 234. — (4) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 71. — (5) Vierteljahrsschr. pr. Pharm. I, 506. — (6) Pogg. Ann. LXXXV, 435; im Ausz. J. pr. Chem. LVI, 314; Pharm. Centr. 1852, 449; Arch. ph. nat. XXI, 70; Sill. Am. J. [2] XV, 435; Phil. Mag. [4] IV, 118.

girte es auf Eisen und Mangan. Als feines Pulver längere Zeit mit Chlorwasserstoffsäure digerirt, gab es eine Lösung, welche viel Eisenchlorür und nur wenig Eisenchlorid enthielt. Bei der Analyse wurden folgende Resultate erhalten: Childrenit.

	PO_5	Al_2O_3	FeO	MnO	CuO	MgO	HO	Summe
I.	29,36	18,77	30,75	6,12	0,66	—	17,00	102,66
II.	28,92	14,44	30,68	9,07	—	0,14	16,98	100,23

(Nach Abzug von 3,82 pC. unlöslichen Rückstandes bei I und von 4,03 pC. bei II berechnet.) Aus den Resultaten der mit reinerem Material ausgeführten Analyse II leitete Rammelsberg die Formel $2(4RO, PO_5) + 2Al_2O_3, PO_5 + 15HO$ ab und hob hervor, dafs das erste Glied derselben im Triphyllin enthalten sei, während das zweite Glied mit einem Drittel des Wassergehaltes den Kalaït bilde.

E. J. Chapman (1) beschrieb Schwerspathkrystalle von Fuller's-earth pits, Nutfield bei Bletchingly in Surrey. Sulfate. Schwerspath.

Nach F. Sandberger (2) kommen bei Naurod unweit Wiesbaden vollkommen durchsichtige himmelblaue Krystalle von Schwerspath vor, an welchen sich der von Kobell an diesem Mineral nachgewiesene Trichroïsmus besonders deutlich wahrnehmen läfst. Nach Haidinger erscheinen die Spaltungsgestalten dieses Schwerspaths in der Richtung der Axe (auf die von Naumann für den Schwerspath angenommene Normalstellung bezogen) gesehen bläulichgrau ins Pflaumenblaue geneigt, in der Richtung der Makrodiagonale grünlichweifs und in der Richtung der Brachydiagonale entenblau. Durch die dichroscopische Loupe gesehen erscheinen sie in der Richtung der Axe spangrün, in der Richtung der Makrodiagonale berlinerblau und in der Richtung der Brachydiagonale perlgrau, wie der Schwerspath vom Stahlberg in Rheinbayern.

Sénarmont (3) hat an Brongniartin aus der Tiza von Iquique in Peru (4) die bis jetzt noch nicht beobach- Brongniartin.

(1) Phil. Mag. [4] III, 141. — (2) Jahrb. der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrg. III, Nr. 4, 26. — (3) Ann. ch. phys. [3] XXXVI, 157; im Ausz. Jahrb. Miner. 1853, 188. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 776 u. 779.

Brongniartin. teten Formen 6 P, — $\frac{1}{3}$ P, — $\frac{1}{2}$ P und — 3 P (Naumann'sche Bezeichnung) gefunden. Die öfters 4 bis 5 Centimeter langen Krystalle stellten Combinationen dieser Formen mit ∞ P, — P, 0 P, ∞ P ∞ und P 2 dar, an welchen — P oder ∞ P vorherrschten. Die Messung ergab ∞ P : 6 P = 173°, ∞ P : — $\frac{1}{3}$ P = 99° 30′ bis 57′, ∞ P : — $\frac{1}{2}$ P = 111° 39′, ∞ P : — 3 P = 164° 30′ bis 39′, ∞ P : P 2 ungefähr = 147° 40′, P 2 im klinodiagonalen Hauptschnitt ungefähr = 135° 49′ und ∞ P = 82° 58′ bis 83° 15′.

Alunit. A. Breithaupt (1) hat den Alunit aus Ungarn einer sorgfältigen krystallographischen Untersuchung unterworfen. Es hat dieselbe aufser der genaueren Bestimmung der Winkelverhältnisse des bereits bekannten Rhomboëders zur Kenntnifs von 4 neuen Rhomboëdern geführt, welche Breithaupt auf obiges Rhomboëder als Grundgestalt bezogen mit $\frac{1}{64}$ R, $\frac{6}{7}$ R, $\frac{6}{5}$ R und — 2 R bezeichnete. Wiederholte Messungen ergaben die Polkanten von R = 89° 10′. Für die gleichen Kanten der übrigen Rhomboëder gab Breithaupt folgende Winkel an : für $\frac{1}{64}$ R 177° 45′ 39″, für $\frac{6}{7}$ R 95° 16′ 2″, für $\frac{6}{5}$ R 82° 26′ 2″ und für — 2 R 70° 7′ 54″.

In einer zuweilen erscheinenden Abrundung der Polkanten von $\frac{1}{64}$ R erblickt Breithaupt eine Andeutung des Rhomboëders — $\frac{1}{128}$ R.

Kiesel-Aluminit. Van Groningen und Alb. Oppel (2) analysirten ein gelblichweifses erdiges, schwach kantendurchscheinendes Mineral, welches bei Kornwestheim zwischen Stuttgart und Ludwigsburg in 2 bis 8 Linien dicken Schnüren zwischen Sand und Kalkmergel zusammen mit Wasserkies vorkommt. Vor dem Löthrohr sintert das Mineral etwas zusammen, schmilzt nur an dünnen Kanten und mit salpeters. Kobaltoxyd geglüht wird es blau. Von Chlorwas-

(1) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, Jahrgang III, Nr. 4, 25. — (2) Württemberg. naturw. Jahreshefte 1851, 189.

serstoffsäure wird es zersetzt, unter Abscheidung von gallertartiger Kieselsäure. Das spec. Gew. schwankte zwischen 1,794 und 2,098. Kiesel-Aluminit.

	SiO_3	SO_3	Al_2O_3	CaO	MgO	Glühverlust	Summe
I.	13,06	5,04	42,59	Spur	Spur	39,32	100,01
II.	13,13	5,39	42,00	Spur	Spur	39,48	100,00
III.	12,92	0,46	43,58	Spur	Spur	43,04	100,00
IV.	5,78	6,88	43,01	0,57	0,14	43,62	100,00

Van Groningen und Oppel betrachten hiernach das Mineral, dem sie den Namen Kiesel-Aluminit geben, als eine Verbindung von Aluminit und Opalin-Allophan in wechselnden Verhältnissen.

In einer nur vom Meere aus zugänglichen Grotte, Grotta di zolfo genannt, in Tuff am nördlichen Rande des Hafens von Miseno fand A. Scacchi (1) unter den gewöhnlich in den Fumarolen vorkommenden Salzen 3 bis 5 Millimeter dicke Rinden einer feinfaserigen seideglänzenden, schmutzigweifsen, leicht schmelzbaren und in Wasser leicht löslichen Substanz, welche bei der Analyse folgende Zusammensetzung gab : Misenit.

SO_3	KO	Al_2O_3	HO	Summe
56,93	36,57	0,38	6,12	100,00

wonach diese von Scacchi Misenit genannte Substanz saures schwefels. Kali : KaO, SO_3 + SO_3, HO ist.

Den Namen *Halotrichin* (Alotrichin) hat A. Scacchi (2) einem weifsen seideglänzenden, an der Luft rostfarbig werdenden fadenförmigen Salze gegeben, welches er sehr häufig in den Fumarolen der Solfatare in den phlegräischen Feldern fand, welches er aber auch in der Rocca lumera in Sicilien, bei den Bädern von San Germano, in der Acqua dei pisciarelli und an einigen Orten der Insel Ischia fand. In Wasser löst es sich leicht auf, kann aber nicht umkry- Halotrichin.

(1) J. pr. Chem. LV, 55, aus Memorie geologiche sulla Campania, Mem. III (1849); im Ausz. Zeitschr. der deutschen geolog. Gesellsch. IV, 166; Sill. Am. J. [2] XV, 433. — (2) Zeitschr. der deutschen geol. Gesellsch. IV, 162, aus Memorie geologiche sulla Campania, Napoli (1849), Mem. III, und Neap. acad. Ber.; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 55.

stallisirt werden. Beim Erhitzen giebt es Dämpfe von Wasser und Schwefelsäure, und wird es roth. Seine Zusammensetzung drückt Scacchi durch die Formel $2 (FeO, SO_3) + 2 (Al_2O_3, SO_3) + 54 HO$ aus.

Voltaït. Nach A. Scacchi (1) ist der zuerst von Breislak in seinem *Essai minéralogique sur la Solfatare de Pouzzole*, Naples 1792, S. 155 beschriebene Voltaït nicht als Rückstand von der Destillation des Schwefels aus der Solfatara zu betrachten und rührt er eben so wenig von zersetztem Eisenkies her, sondern er bildet sich durch die Einwirkung der Schwefelsäure der Fumarolen auf das Eisenoxyd des zersetzten Gesteins. Es bilden sich unter den Augen des Beobachters Rosetten davon, die sich zuweilen wie Flechten über das Gestein verbreiten. Die Krystalle sind höchstens 2,5 Millimeter grofs, stellen Combinationen von $O \,.\, \infty O$ und $\infty O \infty \,.\, O \,.\, \infty O$ dar, sind schwarz, undurchsichtig, glänzend, von unebenem fettglänzendem Bruch und geben ein graugrünes Pulver. Wegen der Krystallform glaubt Scacchi, dafs der Voltaït Alaun sei, in welchem Kali durch Eisenoxydul und Thonerde durch Eisenoxyd ersetzt wäre.

Eisensinter. (Vitriolocker.) E. F. Glocker (2) hat Eisensinter beschrieben, welcher bei dem Wiederaufräumen des längere Zeit verschüttet gewesenen Hackelsberger Stollens bei Obergrund unweit Zuckmantel in Schlesien entdeckt wurde. Er erscheint theils als krustenartiger Ueberzug, theils in Form von ausgezeichnet schönen bis zu zwei Fufs langen Stalaktiten und Stalagmiten von starkem Harzglanz und gelblichbrauner bis zu schwärzlichbrauner, seltener von schmutzig dunkelgrüner Farbe. Diese sind aus dünnen, öfters mit gelblichbrauner Farbe durchscheinenden Schalen zusammengesetzt, äufserst zerbrechlich, auf dem Bruche erdig, oder an dich-

(1) Zeitschrift der deutschen geologischen Gesellschaft IV, 163, aus A. Scacchi's Memorie geologiche sulla Campania, 1849. — (2) Pogg. Ann. LXXXIX, 482; vorläufige Mittheilung Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 3, 130.

teren Stellen kleinmuschlig und glänzend. Eine von Hochstetter ausgeführte Analyse der Stalactiten (I) und eines von dem Grubenwasser abgesetzten gelben Ockers (II) gab folgende Resultate : Eisensinter. (Vitriolocker.)

	SO_3	Fe_2O_3	PbO	Bergart	HO	Summe
I.	15,19	64,34	0,61	—	20,70	100,84
II.	8,06	69,61	0,92	6,12	16,19	101,10

nebst Spuren von Kupfer und Arsenik.

(Aus Analyse I ergiebt sich das Sauerstoffverhältnifs von $Fe_2O_3 : SO_3 : HO = 1 : 0,472 : 2,860$, was zu der von Berzelius für den Vitriolocker von Fahlun aufgestellten Formel $2\ Fe_2O_3,\ SO_3 + 6\ HO$ führt.) Die Bildung des Eisensinters erklärt sich aus dem Vorhandensein von Schwefelkies, Kupferkies und Bleiglanz in dem quarzig-talkigen Schiefer und Thonschiefer des Stollens.

Nach F. Sandberger (1) hat Stratmann beim Aufräumen einer alten Halde bei Ems Linarit entdeckt, der sich dort bei der Verwitterung von Bleiglanz und Kupferkies bildete. Er erscheint in strahligen Massen und auch in 1 bis 1¼ Linien langen, stark durchscheinenden, lasurblauen, diamantglänzenden, einfachen oder Zwillingskrystallen von der Form $\infty P\ .\ (\infty P \infty)\ .\ 0 P$, welche himmelblauen Strich geben. Vor dem Löthrohr giebt das Mineral die bekannten Reactionen. Linarit.

E. F. Glocker (2) hat eine interessante Verwachsung von Kalkspathkrystallen von Reichenstein in Schlesien beschrieben. Zwei Rhomboëder, $-14\ R$ und $-\frac{1}{2}\ R$, sind so miteinander verbunden, dafs ersteres als Stiel des letzteren erscheint und die basische Fläche beiden Krystallen gemeinschaftlich ist. Carbonate. Kalkspath.

Unter der Bezeichnung Strontianocalcit hat F. A. Genth (3) ein rhomboëdrisches Carbonat von Kalk und Stron- Strontianocalcit.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 302; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 508; Pharm. Centr. 1852, 303. — (2) Jahrb. Miner. 1853, 187, aus d. Verhandl. der Leopold. Acad. XV, 803. — (3) Sill. Am. J. [2] XIV, 280, aus Proceed. Acad. nat. sc. Philad. VI, 114; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 479; Edinb. Phil. J. LIV, 182.

Strontianocalcit. tianerde beschrieben. Es findet sich zu Girgenti in Sicilien in Gesellschaft von Schwefel und Coelestin in Form von kugelförmigen Massen, welche sich in ein spitzes Rhomboëder von 65°50′ (demnach = + 4 R oder — 4 R) mit den Spaltungsrichtungen des Kalkspaths endigen. Das Mineral besitzt die Härte 3,5 und ist wasserhell und glasglänzend, oder weifs und perlmutterglänzend. Vor dem Löthröhr leuchtet es stark, färbt die Flamme schwach roth und brennt sich caustisch. Aus Mangel an hinreichendem Material konnte weder das spec. Gewicht bestimmt, noch eine quantitative Analyse ausgeführt werden, doch schätzt Genth Kalk und Strontian auf gleiche Aequivalente.

Braunspath. J. Roth (1) erhielt bei der Analyse des früher von Klaproth analysirten stänglichen Braunspaths, welchen Humboldt aus dem Bergwerke la Valenziana zu Guanaxato in Mexico mitbrachte, folgende Resultate :

$CaO + CO_2$	$MgO + CO_2$	$\left.\begin{matrix}MnO\\FeO\end{matrix}\right\} + CO_2$	FeS_2	HO	Summe
53,18	34,35	10,46	0,22	1,22	99,43

Bitterspath. Einen graulich-weifsen, schwach perlmutterglänzenden Bitterspath aus dem Zillerthal fand H. Kopp (2) aus 54,3 pC. kohlens. Kalk, 42,2 kohlens. Magnesia und 3,7 kohlens. Eisenoxydul mit etwas kohlens. Manganoxydul zusammengesetzt.

Magnesit. C. Hauer (3) analysirte weifsen (I) und grauen (II) krystallinischen Magnesit vom Semmering, und Magnesit von Reichenstein in Schlesien (III) :

	MgO, CO_2	CaO, CO_2	FeO, CO_2	SiO_3	Summe
I.	89,22	3,89	5,10	1,29	99,50
II.	85,44	3,16	6,24	3,55	98,39
III.	99,40	0,60	—	—	100,00

(1) Zeitschrift der deutschen geolog. Gesellsch. IV, 568; im Ausz. Pharm. Centr. 1853, 357; J. pr. Chem. LVIII, 84. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 50. — (3) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 3, 154 u. Nr. 1, 160.

C. Hauer (1) fand in einem graulich-weifsen, grobblätterigen Breunnerit, der stockförmig in Grauwacke zwischen Gloggnitz und Schottwien vorkommt, 89,22 pC. kohlens. Magnesia, 5,10 kohlens. Eisenoxydul und 3,89 kohlens. Kalk. 1,29 pC. blieben bei der Behandlung mit Säure ungelöst. Die Härte bestimmte Hauer = 4, das spec. Gew. = 3,024 und den Polkantenwinkel der Spaltungsstücke annähernd = 107°20′. Breunnerit.

Spaltungsstücke von röthlichem Eisenspath von Bieber in Kurhessen fand H. Kopp (2) wie folgt zusammengesetzt : Eisenspath.

FeO, CO_2	MnO, CO_2	MgO, CO_2	CaO, CO_2	Unlösliches	Summe
73,7	19,0	6,6	0,9	0,7	100,9

Den Namen Remingtonit hat J. C. Booth (3) einem milden, erdigen, rosenrothen Mineral mit rosenrothem Strich gegeben, das als dünner Anflug auf Serpentin in Begleitung von Carrolit bei Finksburg, Carrol-County in Maryland vorkommt. Im Glasrohr erhitzt giebt es Wasser und färbt es sich schwarz. Mit Borax oder Phosphorsalz giebt es zuerst schwache Eisenreaction, dann eine tief blaue Kobaltperle. In Chlorwasserstoffsäure löst es sich unter schwachem Aufbrausen. Aus Mangel an hinreichendem Material konnte keine Analyse gemacht werden, Booth glaubt aber, dafs die Zusammensetzung des Minerals derjenigen des Nickelsmaragds analog sein werde. Remingtonit.

F. Wandesleben (4) analysirte Galmei von Wiesloch. Galmei.

	CO_2	SiO_3	Fe *)	Al_2O_3	ZnO	Cd	As
I.	33,73	4,73	1,55	3,33	56,55	0,035	0,0053
II.	33,53	3,25	3,44	1,34	58,18	0,027	0,0046

*) Es ist nicht angegeben ob Oxydul oder Oxyd. — Das Mineral war bei 100° getrocknet.

(1) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 4, 145. — (2) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 50. — (3) Sill. Am. J. [2] XIV, 48; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 252; Pharm. Centr. 1853, 375. — (4) Jahrb. pr. Pharm. XXIV, 357; vgl. Jahresber. f. 1851, 819.

Chloride, Jodide. Hornblei.

C. Rammelsberg (1) analysirte derbes Hornblei von der jetzt auflässigen Grube Cromford-Level bei Matlock in Derbyshire, wo das Mineral jetzt nur noch selten gefunden wird. Die untersuchte Probe war nach drei auf einander rechtwinkeligen Richtungen spaltbar, durchsichtig, farblos bis gelblich, lebhaft glänzend und hatte ein spec. Gew. von 6,305. Rammelsberg fand, dafs das Mineral schon von kaltem Wasser zersetzt wird, indem sich Chlorblei auflöst. Die Analyse gab 75,52 pC. Blei, 12,97 Chlor und 6,01 Kohlensäure = 50,93 Chlorblei und 48,45 kohlens. Bleioxyd, woraus die bekannte Formel $PbCl + PbO, CO_2$ folgt (2).

Matlockit.

Rammelsberg hat auch das zuerst von R. P. Greg d. j. (3) beschriebene und als Matlockit bezeichnete Mineral von obigem Fundorte analysirt. Er fand es nur nach einer Richtung, aber sehr vollkommen spaltbar, und das spec. Gew. bestimmte er = 5,394. Auch aus diesem Mineral zieht Wasser Chlorblei aus. Die Analyse gab 13,38 pC. Chlor und 82,16 Blei = 52,45 Chlorblei und 46,42 Bleioxyd, was zu der von Smith aufgestellten Formel $PbCl + PbO$ führt. — Aufser der von Rammelsberg am Matlockit beobachteten Spaltungsrichtung beobachtete G. Rose (4) noch eine zweite minder vollkommene, gegen erstere unter nicht genau 120° geneigte, sowie eine gegen letztere genau unter 120° geneigte Krystallfläche.

Jodsilber.

Unter den Seite 887 erwähnten, von Domeyko (5) an die *école des mines* in Paris gesandten Mineralien aus der Umgegend von Coquimbo befinden sich auch 2 bis 3 Millimeter lange Krystalle eines Jodsilbers, welche Combinationen eines rhombischen Prisma's mit dem Brachypinakoïd darstellen. Sie sind noch nicht analysirt.

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 141 bis 145; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 447; Pharm. Centr. 1852, 245; Jahrb. Miner. 1853, 178; Sill. Am. J. [2] XV, 446. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 762 und f. 1851, 822. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1851, 821. — (4) G. Rose's krystallochemisches Mineralsystem (1852), 69. — (5) Compt. rend. XXXV, 50; im Ausz. Instit. 1852, 223; Pharm. Centr. 1852, 735.

Sillem (1) hat ein Verzeichnifs aller in seinem Besitz befindlicher Pseudomorphosen mitgetheilt und eine Reihe derselben beschrieben. Pseudomorphosen.

J. R. Blum hat einen zweiten Nachtrag zu seinem bekannten vortrefflichen Werke: Die Pseudomorphosen des Mineralreichs, herausgegeben, in welchem er wieder eine grofse Anzahl Beschreibungen und Erklärungen neuer und interessanter Pseudomorphosen mittheilt. Leider können wir wegen Mangels an Raum nur über einzelne derselben Bericht erstatten.

B. Osann (2) hat sich mit Zinken und Rammelsberg (3) gegen Volger's (4) Ansicht, die pseudomorphe Bildung des Kupferkieses auf Fahlerz betreffend, ausgesprochen; Blum (5) und Grandjean sind dagegen gleicher Meinung mit Volger. Kupferkies nach Fahlerz.

W. Haidinger (6) hat sehr interessante Pseudomorphosen von Magneteisen nach hexagonalem Glimmer aus dem Fassathal beschrieben, die von L. Liebener an die geologische Reichsanstalt in Wien eingesandt waren. Sie erscheinen in Form von hexagonalen Tafeln, die aus vielen kleinen Rautendodekaëdern von Magneteisen der Art zusammengesetzt sind, dafs deren rhomboëdrische Zwischenaxen der Hauptaxe des früher vorhandenen Glimmers parallel stehen, dafs die der rhomboëdrischen Zwischenaxe parallelen Rautendodekaëderflächen die Lage der Prismenflächen des Glimmers haben und die trigonalen Ecken der Magneteisenkrystalle als kleine dreiseitige Pyramiden auf der basischen Fläche des Glimmers stehen. Nach Haidinger war das die Substanz des Glimmers ersetzende Eisen wohl an Chlor, nicht aber an Schwefelsäure oder Kohlensäure gebunden, Magneteisen nach Glimmer.

(1) Jahrb. Miner. 1852, 513. — (2) Jahrb. Miner. 1853, 180, aus dem Bericht der 21. Versammlung des Clausthaler Vereins Maja 1852, 18. — (3) Pogg. Ann. LXXVII, 249. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1160. — (5) Blum's Pseudomorphosen, 2. Nachtrag (1852), 77. — (6) Jahrbuch der k. k. geologischen Reichsanstalt, III. Jahrgang, Nr. 4, 31.

da sich sonst Schwefelkies oder Spatheisenstein gebildet haben würde.

Disthen nach Andalusit.

A. Hubert (1) analysirte Pseudomorphosen von Disthen nach Andalusit aus dem Langtauferer Thal (I a Kern, I b Hülle) und von Krumbach (II) in Tyrol :

	Spec. Gew.	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	Summe
I a.	3,103	39,24	59,49	0,63	0,50	0,25	100,11
b.	3,327	36,66	60,00	1,33	0,93	1,40	100,32
II.	3,648	37,63	59,13	0,86	2,00	0,50	100,12

Talk nach Magnesitspath.

J. R. Blum (2) beschrieb eine Pseudomorphose von Talk nach Magnesitspath vom Wilden Kreuzjoch im Zillerthal. Der Magnesitspath war theilweise noch vorhanden und zeigte auf seinen Spaltungsflächen einen dünnen feinfaserigen, asbestähnlichen, hellgrünlichen, perlmutterglänzenden Ueberzug, in welchem H. Bauer 52,16 pC. Kieselsäure, 28,47 Magnesia und 17,62 Eisenoxydul fand.

Glimmer nach Cordierit.

J. R. Blum (3) erhielt Handstücke von Cordierit von Bodenmais, an welchen sich die Umwandlung dieses Minerals in Aspasiolith, Chlorophyllit und Glimmer unverkennbar nachweisen liefs. Durch die Untersuchung derselben findet sich Blum nur noch mehr in seiner früher ausgesprochenen Ueberzeugung (4) bestärkt, dafs der Aspasiolith nicht ursprünglich gebildet, sondern nur eine Pseudomorphose nach Cordierit sei, die den Uebergang desselben in Glimmer darstelle. Blum konnte die zu einer Analyse hinreichende Quantität Glimmer ablösen, deren Ausführung G. Bischof übernahm. Sie ergab, dafs dieser Glimmer, dem noch etwas Fahlunit sichtbar beigemengt war, nahe die Zusammensetzung des Gigantoliths hat.

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MgO	KO	NaO	Organ. Substanz	Glühverlust	Summe
47,38	28,31	14,91	1,61	5,29	0,25	1,01	1,24	100,00

(1) Jahrb. der k. k. geolog. Reichsanstalt, I. Jahrg., Nr. 2, 350 u. 356. — (2) Blum's Pseudomorphosen des Mineralreichs (1852), 2. Nachtrag, 47. — (3) Blum's Pseudomorphosen des Mineralreichs (1852) 2. Nachtrag, 36. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1147.

In dem bedeutenden Gehalt an organischer Substanz erblickt Blum mit Bischof einen weiteren Beweis für die Umwandlung des Cordierits.

Glimmer nach Hornblende.

Das Mineral, welches dem Garben- und Fruchtschiefer das gefleckte Ansehen verleiht, ist nach J. R. Blum's (1) Untersuchung in Glimmer umgewandelte Hornblende. Auf dem Querbruch eines Krystalls fand er die Winkel annähernd denen der Hornblende gleich, und eine auf Blum's Veranlassung von G. Bischof ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverlust	Summe
47,71	26,43	15,51	0,48	1,80	1,91	0,61	2,91	97,36

Glimmer nach Elaeolith. (Giesekit.)

R. Blum (2) hat nachgewiesen, dafs der Giesekit von Jualikko-Fjord unfern Julianeshaab in Grönland, den man bisher als eine Varietät des Pinits, oder mit Tamnau als eine Varietät des Elaeoliths betrachtete, nichts anderes ist, als in Umwandlung zu Glimmer begriffener Elaeolith. Blum besitzt einen im Inneren ganz aus einem Aggregat feiner Glimmerblättchen bestehenden Krystall. Auch der Spreustein, oder Bergmannit, den einige als selbstständige Mineralspecies, andere als eine Varietät des Wernerits betrachteten und der nach Scheerer ein normaler Natrolith ist, ist nach Blum pseudomorph nach Elaeolith gebildet. Blum besitzt einen äufserlich aus Spreustein bestehenden Krystall, der an dem einen abgebrochenen Ende noch unveränderten Elaeolith zeigt, und auch Krantz fand unter seinen Handstücken, als er dieselben auf Blum's Veranlassung durchmusterte, mehrere Krystalle, welche im Inneren noch unveränderten Elaeolith enthielten, während die Rinde aus Natrolith bestand. Krantz ist Spreustein nach Wernerit nicht bekannt.

Natrolith nach Elaeolith. (Spreustein.) (Bergmannit.)

(1) Blum's Pseudomorphosen d. Mineralr. (1852), 2. Nachtrag, 34. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 315 u. 316; Blum's Pseudomorphosen d. Mineralr. (1852), 2. Nachtrag, 131; im Ausz. J. pr. Chem. LVIII, 251; Pharm. Centr. 1852, 944; Edinb. Phil. J. LIV, 162.

Paramorphosen.

Unter der Bezeichnung *Paramorphosen* hat Th. Scheerer (1) diejenigen Krystalle von den Pseudomorphosen unterschieden, welche bei unveränderter äufserer Form und unveränderter chemischer Zusammensetzung im Inneren einen anderen, von einer Dimorphie der Materie herrührenden, krystallinischen Zustand besitzen. Als Beispiele unzweifelhafter Paramorphosen führt Scheerer die aus geschmolzenem Schwefel entstandenen trübe gewordenen und aus rhombischen Partikeln bestehenden Schwefelkrystalle an, die von Mitscherlich, Haidinger und G. Rose beschriebenen, aus Kalkspath-Partikeln bestehenden Arragonitkrystalle, die von Kobell beschriebenen, aus Strahlkies bestehenden Schwefelkieskrystalle. Hierher zählt Scheerer auch zu Snårum und bei Krageroe vorkommende, öfters mehrere Zolle lange und dicke Krystalle von Skapolith, welche innen aus einer krystallinisch-körnigen Masse von Orthoklas oder Albit bestehen. Seiner Ansicht nach hat sich wahrscheinlich hier die Masse, gleich wie beim Schwefel, erst nach völlig beendeter Erstarrung zu einem Aggregat von Feldspath-Individuen umgebildet. Um die hier vorausgesetzte Dimorphie des Feldspaths nachzuweisen, zufolge welcher derselbe auch in der Form des Skapoliths aufzutreten vermag, suchte Scheerer zu zeigen, dafs einer jeden Feldspathart eine nach gleicher chemischer Formel zusammengesetzte Skapolithart entspreche. Zu den Paramorphosen gehören nach Scheerer vielleicht auch die von Mohs beschriebenen Pseudomorphosen von Cyanit nach Andalusit und die Seite 901 erwähnten Pseudomorphosen von Natrolith nach Elaeolith.

Organoïde. Krümelzucker, fossiler.

Eine in Abdrücken von Farrenkräutern in Thonschiefer von Petit-coeur in Savoyen gefundene Substanz ist nach Calloud's (2) Ansicht wegen ihres süfsen Geschmacks und des beim Verbrennen auf Kohle entstehenden Geruchs wahrscheinlich Glucose (Krümelzucker).

(1) J. pr. Chem. LVII, 60. — (2) Compt. rend. XXXIII, 344; im Ausz. Pharm. Centr. 1852, 16.

Eine nicht näher beschriebene fossile Substanz, welche Apjohn (1) aus Wicklow erhielt, ist nach dessen Untersuchung aus 1 Aeq. Thonerde und 2 Aeq. einer organischen Säure zusammengesetzt und ist nach seiner Meinung wahrscheinlich identisch mit Johnston's Pigotit (2). Pigotit.

Unter der Bezeichnung *Scleretinit* (σκληρός hart) hat J. W. Mallet (3) ein neues fossiles Harz von Wigan in England beschrieben, wo dasselbe in Form von rundlichen, erbsen- bis haselnufsgrofsen, schwarzen, glas- bis fettglänzenden und leicht zerbrechlichen Tropfen auf Steinkohle vorkommt. In dünnen Splittern ist es durchsichtig, mit dunkel röthlich-brauner Farbe. Der Strich ist zimmtbraun, die Härte = 3 und das spec. Gew. = 1,136. Auf Platinblech erhitzt schwillt es auf, entzündet sich und verbrennt mit rufsiger Flamme, unter Entwickelung eines unangenehmen empyreumatischen Geruchs und unter Hinterlassung einer schwer zu verbrennenden Kohle. In Wasser, Alkohol, Aether, ätzenden und kohlens. Alkalien ist es unlöslich, und nur starke Salpetersäure greift es etwas an. Zur Elementaranalyse wurde das feine Pulver nacheinander mit Wasser, Alkohol und Aether ausgekocht und dann bei 121° getrocknet. So gereinigt, hinterliefs es bei der Verbrennung 3,68 pC. Asche. Die Analyse ergab im Mittel aus zwei mittelst chroms. Bleioxyds ausgeführten Verbrennungen 76,95 pC. Kohlenstoff, 8,95 Wasserstoff, 10,42 Sauerstoff und 3,68 Asche. Mallet berechnete hieraus die Formel $C_{10}H_7O$, wonach sich das Harz vom Bernstein chemisch nur durch den um ein Aequivalent geringeren Wassergehalt unterschiede. Scleretinit.

Ueber die vielleicht fossile, als *Hircinharz* bezeichnete Substanz vgl. S. 650.

(1) Chem. Gaz. 1852, 378. — (2) Vgl. Berzelius' Jahresber. XXI, 222. — (3) Phil. Mag. [4] IV, 261; im Ausz. Sill. Am. J. [2] XV, 433; J. pr. Chem. LVIII, 381; Pharm. Centr. 1853, 32; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 135.

Chemische Geologie.

Allgemeines. Physik der Erdbeben.

Der im Jahresber. f. 1851, 826 erwähnte Bericht von R. Mallet über Erdbeben ist nun gröſstentheils erschienen (1). Mallet suchte u. a. die Geschwindigkeit der Schwingungen der Erdbebenwelle durch verschiedene Gebirgsformationen vermittelst Pulverexplosionen zu ermitteln. Er stellte zu diesem Ende Versuche im Granit von Dalkey Eiland an der irländischen Küste an, den er als Grenze der gröſsten, und im nassen Sande an der Küste, den er als Grenze der langsamsten Wellenbewegung annahm.

Das Meſsinstrument, Seismoscop genannt, beruht in seinem Principe auf der Beobachtung des leichten Verschwindens des von der Oberfläche einer Flüssigkeit reflectirten Bildes eines Gegenstandes durch die geringste Bewegung der letzteren, und Mallet wählte hierzu das Bild eines Paares gekreuzter Metallfäden in dem Focus eines unter 45° zum Quecksilber geneigten Objectglases, welches durch ein anderes achromatisches Telescop aufgenommen wurde, das ebenfalls mit gekreuzten Fäden versehen war, welche das Bild des ersteren durchschnitten, und wobei das vollständige Verschwinden des Bildes in dem Augenblicke des Stoſses

(1) Report of the 21. meeting of the British Association for the advancement of science, London 1852, 272.

bemerkt wurde. Die Zeitbestimmungen wurden mit einem etwas modificirten Wheatstone'schen Chronographen gemacht. Es fand sich, dafs die Durchgangsgeschwindigkeit der Wellenschwingungen in dem lockeren Sande 965 engl. Fufs in der Secunde, und die durchschnittliche geringste Geschwindigkeit in zerklüftetem Granit 1299 Fufs und in dem festesten Granit 1661 Fufs betrug. Ueber die Art der Ausführung dieser mit gröfster Sorgfalt angestellten Versuche und die aus ihnen für die Verschiedenheit der Verbreitungsformen der Erdbeben und die Tiefe ihres Sitzes gezogenen Folgerungen müssen wir auf den Bericht selbst verweisen. Physik der Erdbeben.

Die Seite 5 f. bereits erwähnten Untersuchungen von G. Duvernoy über die ausdehnende Wirkung der Krystallisationskraft wurden zum Theile in der Absicht unternommen, darauf eine Erklärung für das Aufsteigen eruptiver Gesteine, sowie für die Hebungen, welche die Erdrinde betroffen haben, zu gründen. Duvernoy nimmt an, dafs die Krystallisationskraft nicht nur in den einzelnen Bestandtheilen der Gesteine der Erde, sondern auch in ihren gröfseren Massen thätig war, und dafs in derselben die Ursache der freilich nur theilweise erkannten Gesetzmäfsigkeit in der Bildung der Erdrinde und ihrer Gebirgsketten zu suchen sei, eine Idee, welche bekanntlich von E. de Beaumont zuerst eine weitere Ausbildung erhalten hat. Wirkung der Krystallisationskraft bei der Bildung der Erdrinde.

R. Bunsen (1) verbreitet sich in einem Vortrag über die vulkanischen Gase, besonders die Salzsäureemanationen, die er am Hekla und im Jahre 1841 in der Dampfsäule des Vesuvs in reichlicher Menge beobachtete. Er legte auch glasirte Schlacken vor aus einem Feuerschlot zwischen Laugarvatn und Thingvallavatn auf Island, hervorgegangen aus der Zersetzung des Chlornatriums durch die Silicate der Schlacken, welcher Bunsen die Entstehung Vulkanische Gase.

(1) Aus der Schlesischen Zeitung vom 3. März 1852 in J. pr. Chem. LVI, 53; Jahrb. Miner. 1852, 501.

Vulkanische Gase. der Salzsäure zuschreibt. Auch die Eisenglanzkrystalle bilden sich gerade so, wie sie in den Laboratorien durch die Wirkung von Chlorverbindungen auf die eisenhaltige Thonmasse der Oefen entstehen. Ebenso entsteht der vulkanische Salmiak nur durch die Wirkung der Chlorverbindungen auf organische Substanzen. Ein Quadratmeter Rasen kann bei der Destillation 223 Grm. Salmiak geben. Salmiakdämpfe können sich auf diese Weise noch lange nach einer Eruption entwickeln. Das Aufhören der vulkanischen Thätigkeit an einem Punkte hängt nicht von ihrem Erlöschen überhaupt ab, sondern weil sie sich nach ihrem Heerde, dem glühenden Erdkern, zurückgezogen hat. In dem letzteren werden dieselben Gase und Verbindungen erzeugt, die man als Producte der Vulkane kennt. Vgl. übrigens Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1253 f. u. f. 1851, 854.

Fumarolen-Producte. A. Scacchi (1) führt folgende Substanzen als Fumarolenproducte am Vesuv auf: Federalaun (Halotrichin), schwefels. Thonerde (Alumogen), Alaun, Voltait, Coquimbit, Gyps, Bittersalz (Epsomit), Glaubersalz, Misenit, Mascagnin, Ammoniakalaun, Schwefel, Schwefelkies, Realgar, Dimorphin, Mispickel, Salmiak, Sassolin, Eisenoxyd, Opal. Als neu bezeichnet Scacchi Misenit, Dimorphin und Halotrichin. Letzteres scheint Rammelsberg's Eisenalaun zu sein (2); hinsichtlich der neuen Mineralien verweisen wir auf den mineralogischen Theil dieses Berichts.

H. Karsten (3) beschreibt interessante Gasausströmungen bei Turbaco, südlich von Carthagena in Neu-Granada, die von den Eingebornen für vulkanisch gehalten und »Volcanes, Volcancitos« genannt werden. Die mit schwachen Wasserquellen hervorströmenden Gasblasen bilden einen Schlamm und eine derjenigen des kochenden Was-

(1) Scacchi, Memorie sulla Campania, Neapel 1849; im ausführlichen Ausz. in Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. IV, 163; im Ausz. J. pr. Chem. LV, 54. — (2) Rammelsberg's Handwörterb. I, 9; II, 208; vgl. Jahresber. f. 1851, 756. 817. — (3) Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. IV, 579; vgl. Jahresber. f. 1851, 857, Anmerkung.

sers ähnliche Bewegung desselben, aber die Wärme fehlt ihnen. Der Schlamm der Quelle im Schatten des Waldes bei Cañaverales zeigte im September eine Temperatur von 27,5°, wie die gegen 50 Fufs tiefen Brunnen in Barranquilla und Carthagena; die der Sonne ausgesetzten Volcanes bei Turbaco zeigten Mittags 29,3°. Der Geschmack des Wassers ist stark salzig, und eine Auflösung des salpeters. Silbers gab in demselben einen bedeutenden Niederschlag. Schwefelwasserstoffgas ist nicht vorhanden, das Wasser hat vielmehr einen ziemlich reinen, auch nicht empyreumatischen Geruch. Das Gas besteht fast allein aus einer Mischung von atmosphärischer Luft mit Kohlenwasserstoffgas, und nur Spuren von Kohlensäure. Der Gehalt an Kohlenwasserstoff ist in den verschiedenen Quellen verschieden, wurde jedoch nicht quantitativ bestimmt. Aehnliche Gasquellen finden sich noch viele in der Nähe von Carthagena. Die Quelle von Totumo kommt aus einem Sandboden und das Gas treibt keinen Schlamm hervor. Der berühmte sogenannte »Volcan de Zamba«, dessen Gas sich 1848 entflammte und der mit einem grofsen Theil der angrenzenden Landzunge unter die Meeresoberfläche versank, an welcher sich noch jetzt der frühere Ort des »Volcan« durch Gasblasen zu erkennen giebt, gehört nach Karsten mit diesen Gasquellen in eine Categorie. Er vermuthet nämlich nach dem Vorkommen von mächtigen Asphaltlagern in der unteren Kreide, welche in dem Gebirge von Ocaña und des Quindiu zu Tage kommen, sowie von Kohlen und Steinsalzlagern, dafs ähnliche Salzlager und Flötze brennbarer Stoffe den Salzgehalt des Wassers wie den Kohlenwasserstoff der ausströmenden Luft lieferten, dessen Entflammung sich vielleicht auf die tiefer liegenden Flötze selbst fortpflanzte und durch deren Verbrennung ein Sinken des hangenden Gesteins veranlafste. Fumarolenproducte.

Alberti hat den salinischen Bildungen der Jetzt- und Vorwelt ein umfassendes Werk gewidmet (1). Von Salinische Bildungen.

(1) Halurgische Geologie, 2 Bde., 1852.

Salinische Bildungen.

denen der Jetztzeit ausgehend, die durch Quellen, Salzflüsse, Seen, das Weltmeer, sowie durch Vulkane, Salsen, Wasser- und Schlammeruptionen entstehen, dringt sich ihm bei der Vergleichung derselben mit den Gyps-, Salz- und Dolomitbildungen in älteren Formationen die Ansicht auf, dafs eine grofse Kluft zwischen beiden existire. Die Kräfte der Vorzeit hätten sich nicht nur in einem gröfseren Mafsstabe geäufsert, sondern auch in einer ganz abweichenden Weise, daher denn aus den salinischen Bildungen des heutigen Tages, dem schichtenweise abgesetzten Gypse und Steinsalze und der selten in der Lava auftretenden Magnesia nicht geschlossen werden könne auf die eine ganz andere Entstehung verrathenden älteren salinischen Bildungen. Die Seltenheit der Petrefacte in diesen, ihre in den meisten Fällen widersinnige Stellung zum Nebengesteine, ihr enges Verbundensein mit plutonischen und metamorphosirten Gesteinen, ihre »Affection eines neptunischen Ursprunges« vermehre das Dunkel, in welches sie sich hüllen.

Nach einer Aufzählung der einzelnen salinischen Bildungen in verschiedenen Ländern dem Alter nach, begründet Alberti seine Eintheilung dieser verschiednen Bildungen in 1) Halogene, d. h. die Salze aus dem Wasser abgesetzt; 2) Pyrogene, die durch Vulkane gebildeten Salze; 3) Pelogene, die in Folge von Schlamm- und Wassereruptionen entstandenen. Da nach der Ansicht Alberti's die Salz-, Gyps- und Dolomitbildungen der älteren Epochen durch die in der Jetztzeit vorgehenden Erdbildungs- und Entwickelungsprocesse nicht erklärt werden können, nur die heutigen Pelogenen einige Anknüpfungspunkte darbieten, die älteren Salzbildungen aber den plutonischen Gesteinen an äufserer Gestalt ähnlich sind, so werden sie mit dem Namen Akromorphen (in Kuppen aufgetrieben, aufgestiegen) belegt. Die Akromorphen zerfallen wieder in : a) Sporadische, welche in das Schichtensystem gewaltsam von innen herauf eingedrungen, auf Gängen in einzelnen Kuppen auftreten; b) Verbündete, welche über ganze Länder ver-

breitet grofse Becken ausfüllen und mit den Tertiärmassen zuweilen wechseln, und c) Zwischengelagerte, welche regelmäfsig eingelagert gleichzeitig mit dem einschliefsenden Flötzgebirge sind. Salinische Bildungen.

Als den sporadischen Akromorphen angehörig betrachtet Alberti den Gyps von Val Canaria und Bex, die Dolomite des Fassathals, die Salzstöcke der Alpen u. s. w. In keinem Gypse dieser Abtheilung sind mit Zuverlässigkeit Petrefacten nachgewiesen; die Steinsalzmassen enthalten dagegen an verschiedenen Punkten Bacillarien, Infusorien, bituminöses Holz, und auch die Dolomite und der hierher gehörige schlesische Galmei sind reich an Petrefacten. Als im Zusammenhang mit diesen Bildungen stehend werden Salz-, Schwefel-, Bitterwasser und Schwefelsäurewasser, Quellen, Erdöl- und Kohlenwasserstoffvorkommen genannt.

Den sporadischen Akromorphen wird eine Beziehung zur Hebung ganzer Gebirgsmassen und zur Bildung von Eruptionskratern beigemessen, indem die Schichtenstörungen, welche im Nebengestein von Dolomit, Gyps und Steinsalz beobachtet werden, nur in sehr seltenen Fällen durch die Auflöslichkeit und Verwitterbarkeit der genannten salinischen Bildungen veranlafst worden seien. Sie haben mit den vulkanischen Gesteinen gemein, dafs sie in den meisten Fällen Trümmer des Nebengesteins einschliefsen, dafs ihr Liegendes noch nie erreicht ist, dafs sie vielmehr in unbekannte Tiefe niedersetzen.

Die verbündeten Akromorphen, wozu z. B. die salinischen Bildungen der Karpathen gehören, werden von Alberti nach den Formationen einzeln aufgezählt. In den Gypsen und Steinsalzen dieser Abtheilung kommen zahlreich wohl erhaltene Thier- und Pflanzenversteinerungen vor; die Dolomite sind selten. Salz- und Naphthaquellen sind häufige Begleiter dieser Bildungen, welche wie die sporadischen Akromorphen Bruchstücke des Nebengesteins einschliefsen und kuppige äufsere Formen besitzen.

Zu den zwischengelagerten Akromorphen gehören unter anderen die Gyps-, Salz- und Dolomitlager der Trias.

Salinische Bildungen.

Die Dolomite nehmen hier eine bedeutende Stellung ein und führen überall Petrefacten.

Es folgt nun eine Zusammenstellung der Resultate chemischer Analysen von Gypsen, Anhydriten, Steinsalzen, Dolomiten, und den sie begleitenden Thonen, Mergeln, Sandsteinen, Schieferletten, der Hallerde, einiger Basalte und Dolerite. Den Sandsteinen, welche nicht als durch Fluthung, sondern als durch Schlammeruption gebildet angesehen werden, wird ein besonderes Capitel gewidmet. Die Metamorphosen und Contactverhältnisse werden unter Mittheilung von Analysen besprochen und daraus gefolgert:

1) Der Spilit ist eine Fumarolenbildung.

2) Manche körnige Kalke sind Contactbildungen, durch erhitzte Eruptionsgesteine hervorgerufen.

3) In der Nähe hypogener und vulkanischer Gesteine wird das Nebengestein häufig dolomitisch, wie dieses auch neben Gyps, Talkschiefer und Dolomit stattfindet.

4) Im Contact mit Granit, Thonschiefer und Hornblendeschiefer wird Liasschiefer in Kieselschiefer umgewandelt, und auch der Gyps von Bex hat das Nebengestein mit Kieselerde erfüllt.

5) Wie neben plutonischen Gesteinen ist auch neben Gyps und Dolomit die Kohle in Anthracit umgewandelt.

Die Pseudomorphosen bespricht der Verfasser nur in so fern sie das Steinsalz, den Anhydrit, Gyps und den Bitterkalk berühren.

Da die Kohlensäureexhalationen, die ewigen Feuer, Naphthaquellen und Salsen, die Schwefelwasserstoffgasentwickelungen vorzugsweise an Gyps- und Steinsalz-Vorkommen gebunden sind, die Bestandtheile der von den Salsen ausgeworfenen Schlammmassen aus gesalzenem oder ungesalzenem Thone, aus Sand, Schwefel, Gyps und Mergel bestehen, die vorweltlichen Pelogene eine ähnliche Zusammensetzung haben, auch die Akromorphen, den Salsen ähnlich, in Reihen gestellt sind, so wird auf eine Aehn-

lichkeit der Ursachen, aus denen die Salsen und die Pelogenen und Akromorphen entstanden, geschlossen. Salinische Bildungen.

Nach den durch Fehling ausgeführten Analysen des noch etwas wasserhaltigen Pfannensteins württembergischer Salinen wird die Ansicht von Forbes, dafs bei Siedhitze aus einer Gypssolution Anhydrit falle, zu bestätigen gesucht und ebenso wahrscheinlich gemacht, dafs bei einer 100° wenig überschreitenden Hitze aus wasserhaltigem Siedsalze wasserfreies Steinsalz werde.

Das in Kurzem zusammengestellte Resultat dieser Untersuchungen ist Folgendes:

1) Anhydrit und Steinsalz können sich bei 100°, Dolomit und Gyps bei gewöhnlicher Temperatur bilden.

2) Die das Steinsalz u. s. w. begleitenden Gesteine und Mineralien setzen keine höhere Wärmegrade als Siedhitze des Wassers voraus.

3) Die im Gypse eingeschlossenen: Epidot, Talk, Hornblende, und die im Dolomite eingewachsenen: Turmalin, Tremolith, Adular, Spinell, Augit, Korund und Disthen, müssen durch fremde Einwirkung plutonischer Massen zugeführt sein.

4) Beim Entstehen hypogener Gesteine wird, wie die wohlerhaltenen Versteinerungen und das wasserhaltige Magnesiasilicat beweisen, oft nur eine mäfsige Hitze stattgefunden haben.

Alberti wiederlegt nun alle älteren, bisher von den Geologen aufgestellten und angenommenen Hypothesen über Gyps, Steinsalz, Dolomit, Salzquellen, Kohlensäure, Schwefelwasserstoffentwickelung u. s. w., namentlich auch die sich gegenüberstehenden von L. v. Buch und G. Bischof, und begründet seine Theorie über die Entstehung der Akromorphen, Hypogenen, Pelogenen und damit im Zusammenhange stehenden Gebilde.

Die Akromorphen konnten erst entstehen, als unser Planet mit einer festen Rinde umgeben war. Als diese

Salinische Bildungen.

Rinde vorhanden war, senkten sich zwischen derselben und dem Erdkern ungeheuere Hohlräume ein, welche bald mit süfsem, bald mit salzigem Wasser erfüllt gedacht werden, und in denen durch die beträchtliche Hitze, welche die chemische Thätigkeit entbindet, Wasserverdunstung eingeleitet wird. Wenn die Höhlungen Süfswasser enthalten, so entstehen bei der Eindampfung kohlens. Kalk und kohlens. Magnesia, enthalten sie Salzwasser, so herrscht in dem Absatze Chlornatrium vor.

Die Gypsbildung wird durch aus dem Erdinnern aufsteigenden Schwefeldampf erklärt. Der dampfförmige Schwefel, welcher das siedende Wasser und den Schlamm durchstreicht, verbindet sich mit den Elementen des Wassers; so entstehen den Suffionen entströmender Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure. Die letztere vertreibt aus den Carbonaten von Kalk und Magnesia des Schlammes die Kohlensäure, es entsteht schwefels. Kalk. Wurde zu wenig Schwefelsäure gebildet, so bleibt dem Gypse kohlens. Kalk beigemengt. Aber auch die entweichende Kohlensäure wird weiter zerlegt, der Schwefeldampf und der Schwefelwasserstoff entziehen ihr Sauerstoff, es entstehen Schwefelsäure und Kohlenwasserstoff, das Gas der ewigen Feuer und das Erdöl, dem, wie den Exhalationen der Fumarolen, Wasserdampf beigemengt ist, da das Wasser nur zum Theil zersetzt wird.

Sobald die Schwefelsäure in dem Brei zu wirken beginnt, sucht sich das darin zerstreute Kochsalz zu sammeln, vom Gypse und Thon zu trennen. So entstehen die die Steinsalzlager umschliefsenden, fast salzfreien Thone und Gypslager. War im Brei der Thon vorherrschend, so mufste Salzthon das Product des Processes sein. Während dieses Vorganges stofsen Gyps und Steinsalz die Magnesia gemeinschaftlich aus; letztere bildet mit dem unzersetzt bleibenden kohlens. Kalk Dolomit und sobald der Brei nur wenig Magnesia enthielt, gingen Zellenkalk und Rauhwacke aus dem Processe hervor; wurde keine Schwefelsäure zuge-

führt, so konnte der Brei nur Dolomit und keinen Gyps bilden. Wenn mehr kohlens. Kalk bei der Bildung von Gyps ausgeschieden wurde, als zur Dolomitbildung erforderlich war, so entstand gleichzeitig körniger Kalk. Salinische Bildungen.

Bei allen diesen Processen fand eine starke Wärmeentwickelung statt, die die Schmelzhitze jedoch nicht erreichte, sondern gerade zur Anhydrit- und Steinsalzbildung hoch genug war. Im wasserhaltigen Nebengestein, im Thon und Mergel aber krystallisirte Gyps aus.

Die Pyroxengesteine und der Serpentin scheinen in denselben Höhlungen, wie die Akromorphen, hervorgebracht zu sein; die Pyroxengesteine jedoch unter etwas intensiverer Wärme, wobei der Basalt den Phonolith ausgestofsen haben dürfte, wie der Gyps den Dolomit.

Die Akromorphen sind durch Gase in Spalten in die Höhe gehoben worden und da die verschiedenen Substanzen in verschiedener Anordnung in den Höhlen der Erde umherlagen, so mufsten sie an verschiedenen Stellen in abweichender Folge aufgetrieben und zu Tage gefördert werden. Auch die in jenen Höhlungen entstandenen Erze sind so mit in die Höhe gehoben, und sowohl die Lager als die Gänge dadurch erfüllt.

Da die aus den Spalten übertretenden Akromorphen in Seeen und Meere ihre Schlammergüsse sendeten, so ist die abwechselnde Lagerung derselben mit Versteinerungen führenden Sedimenten leicht erklärlich.

Jetzt sind die Kanäle, durch welche die Hohlräume der Tiefe mit der Oberfläche der Erde in Verbindung standen, meistens verstopft, und nur an wenig Punkten werden noch Akromorphen gebildet; dieses ist besonders der Fall da, wo Salsen in Thätigkeit sind.

Wir glauben hinlänglich den Character dieses an Thatsachen reichhaltigen Werkes hiermit angedeutet zu haben, und unterlassen es, dem Verfasser weiter zu folgen, indem wir auf sein Buch selbst verweisen.

Theorie der Kohlensäure führenden Soolquellen, Springquellen und intermittirenden Quellen.

Mit den geognostischen, chemischen und physikalischen Verhältnissen der warmen Soolquellen und Sprudel von Nauheim haben sich C. Bromeis (1) und R. Ludwig (2) ausführlich beschäftigt. Von diesen Quellen bietet der grofse, im December 1846 während heftiger Stürme und sehr niedrigem Barometerstand (320 Par. Linien) in einem 550 Fufs tiefen Bohrloch plötzlich entstandene Sprudel das gröfste Interesse dar. Durch eine Menge von Bohrversuchen und durch Ludwig's gründliche Beobachtungen scheint es jetzt ausgemacht zu sein, dafs das Wasser der Nauheimer Quellen und ihr Kohlensäuregas auf der Auflagerungsfläche des Stringocephalenkalks auf die oberen schieferigen Schichten der älteren rheinischen Grauwacke (Orthocerasschiefer), die hier steil nach der Wetterau zu abfallen, aufsteigen. Es gewinnt ferner an Wahrscheinlichkeit, dafs die Taunusgesteine (Quarzit und Sericitschiefer) die Repräsentanten der jüngeren Gruppe des rheinischen Uebergangsgebirges, des flötzleeren Sandsteins sind und den älteren ungleichförmig auflagern. Diese Schichten sind bei Nauheim von tertiären Ablagerungen (Kalksteinen, der Braunkohlenformation und den derselben zum Theil angehörigen Geschiebebildungen) bedeckt. Dabei giebt es in der Nähe viele Basaltdurchbrüche und Beweise vulkanischer Thätigkeit in jüngst vergangenen Perioden. Der grofse Sprudel liefert binnen 24 Stunden 85- bis 90,000 Cubikfufs Sople und nach C. Bromeis' Rechnung in jeder Minute 71 Cubikfufs, oder im Jahre 5000000 Pfunde reiner Kohlensäure. Das Wasser hat ein spec. Gew. von 1,0213 und ist 32°,2 warm, könnte also, da die mittlere Jahrestemperatur 9°,7 beträgt und wenn man die Reich'schen Beobachtungen über die Zunahme der Erdwärme zu Grunde

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 129. — (2) Dritter Bericht der Oberhessischen Gesellsch. f. Natur- und Heilkunde, Giefsen 1853; ferner: Geognostische Beobachtungen in der Gegend zwischen Giefsen, Fulda, Frankfurt und Hammelburg, Darmstadt 1852; F. Bode, Nauheim, seine Soolquellen, Cassel 1853.

legt, aus einer Tiefe von 2812 Fufs kommen. Ueber die chemische Zusammensetzung des Wassers verweisen wir auf die im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 1001 mitgetheilte Analyse. Die Wassermenge ist abhängig von den atmosphärischen Niederschlägen, indem mehrere Monate nach anhaltend feuchtem Wetter, auch bei grofser Trockenheit, die Quellen sehr wasserreich sind, während umgekehrt auch in der nassen Jahreszeit, mehrere Monate nach anhaltender Trockne, die Wasserausgabe bedeutend gemindert wird.

Theorie der Kohlensäure führenden Soolquellen, Springquellen und intermittirenden Quellen.

Woher nehmen nun die Quellen ihren Gehalt an Salz und Säure? Es findet hier offenbar keine Auslaugung eines Steinsalzlagers oder sehr salzreicher Mergel-, Thon- oder Gypsschichten statt, sondern sie verdanken nach Bromeis ihre Bildung einer langsamen Auswaschung sehr salzarmer, aber mächtiger Sedimentärschichten, oder der directen Mitwirkung des Meerwassers, da das Bohrloch des grofsen Sprudels 50 Fufs unter den Meeresspiegel herabgeht. Von anderen Salzquellen unterscheiden sich die Nauheimer durch ihre geringe Concentration, durch ihren fast gänzlichen Mangel an Gyps, sowie durch einen grofsen Gehalt an Chlorcalcium. Vom Meerwasser unterscheiden sie sich dadurch, dafs der beträchtliche Gehalt desselben an Chlormagnesium zum gröfsten Theile durch Chlorcalcium ersetzt ist, was auf einer chemischen Umsetzung beruht, welche das Chlormagnesium durch den kohlens. Kalk erfahren kann. Bromeis fand durch einen Versuch, dafs Chlormagnesium mit kohlens. Kalk digerirt Dolomit bildet, und diefs wurde durch Gegenwart von freier Kohlensäure unterstützt. R. Ludwig, den Zusammenhang der Kohlensäureexhalationen mit alter vulkanischer Thätigkeit nicht verkennend, läfst das Meerwasser die glühenden Erdschichten erreichen, dort Salzsäure frei werden, weil sich Natron und Kalk mit Kieselerde zu Feldsteinmineralien vereinigen; die mit Wasserdampf entweichende Salzsäure trifft die kälteren Schichten der älteren Vogelsberger Laven, zersetzt diese, bildet Chlornatrium und scheidet

Theorie der Kohlensäure führenden Soolquellen, Springquellen und intermittirenden Quellen.

Kieselerde ab. Erreicht die dadurch nicht absorbirte Salzsäure den kohlens. Kalk, so werden Chlorcalcium und Kohlensäure gebildet. Etwaige Schwefelexhalationen der Tiefe bewirken die Bildung von Schwefelmetallen, wie sie durch Bohrversuche im Kalke und im Basalte der Nachbarschaft (Fauerbach) als Magnetkies ziemlich reichlich nachgewiesen sind. Nur ein kleiner Rest der Schwefelausdünstungen bleibt als schwefels. Salz dem Quellwasser beigemengt, oder die Anfangs reichlicher vorhandenen schwefels. Salze werden durch die kohligen Beimengungen des Kalks zu Schwefelmetallen reducirt, wobei ein neuer Antheil Kohlensäure entsteht. Diese Kohlensäure löst Kalkerde, Eisen- und Manganoxydul auf. Reicht der Stringocephalenkalk, wie es wahrscheinlich ist, etwa bis 12000 Fufs in die Erde hinab, wo eine Wärme von etwa 100° herrscht, oder sind die von unten aufsteigenden Wasserdämpfe und Gase noch sehr warm, so kann nach G. Bischof's (1) Beobachtungen die überall vorhandene Kieselerde Kohlensäure aus dem Kalkflötze entwickeln.

Die Quellen steigen nicht durch hydrostatischen Druck an die Oberfläche, sondern werden allein durch die Kohlensäure ausgetrieben, indem der grofse Sprudel nicht mehr springt, wenn man seine obere Oeffnung eine Zeitlang verschliefst, sich vielmehr zu einer beträchlichen Tiefe im Bohrloch zurückzieht und nur durch Ansaugen des Wassers wiederhergestellt wird. Bei hohem Barometerstande ist die Sprunghöhe des Strahles beträchtlich niedriger als bei niederem, und das Schwanken der Sprunghöhe kann blofs durch den Wechsel des Barometerstandes einen ganzen Fufs betragen. Nach den Berechnungen und Versuchen von Bromeis beginnt die Gasentwickelung unter einem Drucke, welcher einer Säule Soole von 100 Par. Fufs Höhe entspricht, während in gröfserer Tiefe das Gas an das Wasser gefesselt ist. Die Anfangs kleinen Gasbläschen

(1) Vgl. Jahresber. f. 1849, 790.

Theorie der Kohlensäure führenden Soolquellen, Springquellen und intermittirenden Quellen.

dehnen sich während des Aufsteigens im Verhältnifs zu dem immer geringer werdenden Drucke aus, vereinigen sich, ihre Geschwindigkeit theilt sich dem Salzwasser mit und dieses steigt als Schaumpyramide über den Rand der Quelle empor. Bromeis und Ludwig haben diefs durch Apparate versinnlicht. Ein hermetisch verschlossenes Gefäfs enthält in der Mitte ein Steigrohr und an seinen Rändern mehrere engere Fallröhren. Auf den Boden kommt Kreide, und das Ganze wird in ein mit verdünnter Salzsäure erfülltes Gefäfs eingesenkt, so dafs diese noch einige Decimeter auf die oberen Oeffnungen der Fallröhren drückend einwirkt. Die durch die einfliefsende Säure entbundene Kohlensäure reifst die in dem inneren Gefäfse enthaltene Flüssigkeit durch das Steigrohr aufwärts. Derselbe Apparat versinnlicht auch eine andere Eigenthümlichkeit einiger Nauheimer Quellen, namentlich derer, welche das Wasser durch Vermittelung der die älteren Kalk- und Schiefergesteine überlagernden Sandschichten empfangen, nämlich ihr Intermittiren oder gänzliches Unterbrochensein. In einigen Fällen ist diese Erscheinung aus der Art der Anordnung der zwei in einander geschobenen, die Fassung bildenden Röhren, welche eine heronsballähnliche Einrichtung hervorbringen, zu erklären, in anderen aber nicht. Wo das Wasser unter Thonbedeckung in Kies und Grandschichten sich fortzieht, findet es Reibungswiderstände, welche seinen Lauf und also auch seinen Zuflufs nach dem Bohrloch verzögern. Tritt das langsam zufliefsende Wasser in der Bohrlochsröhre aufwärts, entwickeln sich Gasblasen und treiben es rasch nach oben aus, so erfolgt zuletzt eine allgemeine Eruption, die im Bohrloch stehende Flüssigkeit kommt aufser Verhältnifs zum Zuflufs. Er vermindert sich, oder hört zeitweise auf, bis wieder hinreichend Wasser und Gas in der Tiefe zutrat, um das Spiel von Neuem zu beginnen. Bringt man Ausflufs und Zuflufs ins Gleichgewicht, durch Verengerung des Ausflufsrohrs, so verschwindet das Intermittiren und die Quelle fliefst ruhig

Theorie der Kohlensäure führenden Soolquellen, Springquellen und intermittirenden Quellen.

über. Verstopft man in dem oben beschriebenen Apparat das eine oder das andere Zuflufsrohr, so erhält man eine intermittirende Quelle. — Die Nauheimer Quellen liefern jährlich etwa ³/₄ Millionen Cubikfufs trockener Stoffe. Aus dem Wasser des grofsen Sprudels entweicht die Kohlensäure nur langsam und führt selbst in offenen Kanälen die gelösten Carbonate weit mit sich fort. Zuerst fällt das Eisenoxyd und mit ihm der geringe Gehalt an Arsensäure nieder, dann folgt die Kieselerde, hierauf das Manganoxydul und zuletzt der kohlens. Kalk. Ein in einer hölzernen Rinne binnen 48 Stunden zunächst dem Sprudel aus der noch fast 32° warmen Soole abgesetzter Niederschlag wurde von Ewald schon früher untersucht und ergab die im Jahresber. f. 1847 u. 1848, S. 1012 angeführten Resultate.

Zersetzung vulkanischer Gesteine durch Gase und Wasserdämpfe.

Ch. Sainte-Claire Deville (1) hat vergleichende Analysen zur Aufhellung der Zersetzungsweise vulkanischer Gesteine durch Gase und Wasserdämpfe gemacht, und dazu das Gestein der Solfatare von Guadeloupe gewählt, dessen Analyse bereits mitgetheilt wurde (2). Die untersuchte Stufe war noch nicht vollständig zersetzt, indem im letzteren Falle ein gelber plastischer Thon entsteht, und man konnte darin noch Spuren der zersetzten Labradorkrystalle wahrnehmen. A ist die Analyse der Stufe nach dem Trocknen, B mit chemisch gebundenem Wasser :

	SiO_3	Al_2O_3	KO NaO	CaO	MgO	FeO	HO	Summe
A	62,71	17,59	0,71	3,02	0,20	6,29	—	100,52
B	50,79	22,32	0,55	2,42	0,17	5,10	18,98	100,34

Der Vergleich mit dem Gestein ergiebt, dafs die Dämpfe auf die Felsen so einwirken, dafs das Alkali und die Magnesia fast völlig fortgeführt werden; vermindert erscheinen Kalk und Eisen, vermehrt die Kieselerde, bis aufs Doppelte die Thonerde. In den Höhlungen des Berges finden sich

(1) Compt. rend. XXXV, 261; Instit. 1852, 261; Arch. ph. nat. XXI, 154; Jahrb. Miner. 1852, 864; Pharm. Centr. 1852, 776. — (2) Jahresber. f. 1851, 861.

Gypskrusten, bisweilen Alaun und Kieselsinter. Die daraus entspringenden Quellen enthalten Schwefelnatrium, andere haben einen beträchtlichen Eisengehalt, der zuerst als Carbonat aufzutreten scheint, das später in Eisenoxyd umgewandelt wird; auch findet sich Eisenvitriol und die Fumarolen bestehen aus Wasserdämpfen von 95 bis 96°, welche Schwefel mit sich fortreifsen und an den Spaltenwänden absetzen, und bisweilen zeigt der Geruch die Gegenwart von Schwefelwasserstoff an. — Deville ahmte diesen Zersetzungsprocefs auch künstlich nach, indem er Wasserdämpfe, atmosphärische Luft und Schwefelwasserstoff auf Gesteinsbrocken mehrere Monate lang wirken liefs, wodurch die Alkalien und Erden in schwefels. Verbindungen umgewandelt wurden, wie er glaubt, ohne vorhergehende Bildung von Sulphureten. Indessen rühren nicht alle Sulphurete der Mineralquellen aus der Reduction der Sulphate her. Bei kalten Quellen, die aus dem Gyps ihren Ursprung nehmen, geschieht diefs zwar, bei heifsen Quellen werden die Silicate durch die Kohlensäure zersetzt, und der vorhandene Schwefelwasserstoff verwandelt die gebildeten Carbonate in Sulphurete. Deville ist mit Versuchen beschäftigt, ob Schwefelwasserstoff entweder rein oder mit Wasserdämpfen gemischt unter starkem Druck und bei hohen Temperaturen die Alkalien der Silicate direct in Sulphurete verwandeln kann.

Zersetzung vulkanischer Gesteine durch Gase und Wasserdämpfe.

R. Ludwig und G. Theobald (1) haben an dem grofsen Soolsprudel von Nauheim (2) Untersuchungen über die Mitwirkung der Algen bei der Ablagerung des kohlens. Kalkes angestellt, indem dieselben 1 Atom Kohlensäure der aufgelösten Erden und Metallsalze zerlegen, Sauerstoff ausgeben, welcher oxydirend auf das abgeschiedene kohlens. Eisen- und Manganoxydul wirkt, wobei nochmals Kohlensäure frei wird. Die Kieselerde scheint durch Diatomeen

Mitwirkung der Pflanzen bei Kalksteinbildung.

(1) Pogg. Ann. LXXXVII, 91. 143; im Ausz. J. pr. Chem. LVII, 311. — (2) Die Analyse des Wassers vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1001.

Mitwirkung der Pflanzen bei Kalksteinbildung.

abgeschieden zu werden. Gleichfalls scheinen die Pflanzen Chlormagnesium aufnehmen und dessen Verwandlung in kohlens. Magnesia gegen Erzeugung von Chlorcalcium aus dem niedergeschlagenen kohlens. Kalk bewirken zu können, indem die abfliefsende Soole um 0,0244 pC. des Chlormagnesiumgehaltes ärmer ist. Beide Beobachter zeigen, dafs diese Art der Bildung auch noch bei vielen anderen Quellsintern und Kalktuffen, sowie bei den Kalken der Tertiärformation stattgehabt, und sind der Ansicht, dafs Pflanzen bei Kalkablagerungen eine eben so wichtige Rolle gespielt haben, wie Thiere (1). Die Verdunstung hat an der Bildung dieser Sinter keinen Antheil. — Die Analysen der Sinter von Nauheim hat R. Ludwig angestellt. Daselbst scheiden sich nämlich im Anfange der 696 Meter langen offenen Wasserleitung, welche das Wasser des grofsen Sprudels in ein Reservoir führt, grofse Massen eines ockerigen Schlammes (Analyse A) ab, der senkrecht gegen die Richtung des Soolstroms von etwas festeren zarten Scheiben durchsetzt ist, die sich nach längerer Zeit nach der Tiefe hin in feste Kalksinterschöllchen (Analyse B) verwandeln. Auf denselben bemerkt man unter dem Mikroscope neben rhomboëdrischen Kalkkrystallen sternförmig gruppirte abgerundete nadelförmige Körperchen, die vielleicht Arragonit, vielleicht auch büschelförmig gruppirte Synedra sein können. Auf der Oberfläche der Ockerscheiben findet sich ein hellgelber häutiger, aus Microhalva firma Breb. bestehender Filz, und dazwischen lebt zahlreich eine kieselschalige Amphoraart, die weiterhin im Soolgraben sich noch viel reichlicher entwickelt und im Sonnenschein die Bildung von zahllosen Sauerstoffblasen veranlafst. Diese Filze veranlassen eine schalig-traubige Structur des sich hier absetzenden rothgelben Sinters und bilden bei ihrem Absterben eine am Boden sich anhäufende schwarze, kohlige Masse, die etwas Eisenoxydul enthält; die in ihr liegenden Sinterscheiben

(1) Vgl. Jahresber. f. 1851, 864.

sind fast weifs, und es läfst sich daraus schliefsen, dafs die Kohle das niedergefallene Eisenoxyd reducirt und dasselbe als kohlens. Eisenoxydul fortgeführt wird. Weiterhin, 280 Meter vom Anfang des Soolgrabens entfernt, ist der abgesetzte Kalksinter (Analyse C) im frischen Zustande eine blätterige weiche Masse von tiefbrauner Farbe, mit zähen Filzblättern dazwischen. Der ältere Sinter ist braunroth, mit dazwischen liegenden weifsen Lamellen, aus denen die faulenden Conferven das Eisenoxyd durch Reduction ebenfalls entfernt zu haben scheinen. Weiterhin in der Soolenleitung entwickeln sich noch reichliche Conferven, aber die Sinter werden von helleren Farben, weil das meiste Eisen- und Manganoxydul ausgefällt ist. Nirgends bemerkt man Bildung von Kalksinterhäuten auf der Oberfläche des Wassers, nirgends entweicht Kohlensäure; beim Aufrühren des Schlamms entweichen eine grofse Menge Sauerstoffblasen, die selbst von Erbsengröfse am Boden des Grabens zurückgehalten werden, sich dort mit einer Kalkhaut bedecken und eine schöne Erbsensteinbildung bedingen, ein Umstand, der für die Erklärung der Rogensteinbildungen zu beachten ist. Nach einem Lauf von 400 Metern setzt die Soole einen hellgelben, dickschaligen, faserigen Sinter ab, der aus zahllosen mikroscopischen rhomboëdrischen Krystallen besteht. Weiter unten wachsen üppige Conferven, die sich unten rasch inkrustiren und einen Sinter bilden (Analyse D), während sie oben fortgrünen, und zwar Sommers und Winters, da die Temperatur der Soole nie unter 20° sinkt. Die hier wachsenden Pflanzen sind nach Theobald Leptothrix lamellosa Ktz. und Vaucheria salina Ktz. und sind mit einer Diatomee bedeckt (Amphora salina Theob.). Wo die Strömung des Grabens kleine Cascaden bildet, ist die Confervenentwickelung geringer, der Sinter mehr unter dem Einflufs der Luft abgeschieden, welche Kohlensäure austreibt und das gelöste Eisen- und Manganoxydul oxydirt. Der Sinter ist compact, marmorgleich, dunkler gefärbt. E ist die Analyse eines solchen, 620 Meter vom

Mitwirkung der Pflanzen bei Kalksteinbildung.

Mitwirkung der Pflanzen bei Kalksteinbildung.

Anfang des Soolgrabens entfernt. F zeigt die Zusammensetzung eines ähnlichen, 696 Meter vom Anfang in einem bretternen Gerinne abgesetzten Sinters, dessen Oberfläche er getreulich nachbildet. G giebt die chemische Constitution eines in einer Blechröhre gebildeten Sinters, durch welche die Soole in das Reservoir kommt. Auf ihm sitzen ebenfalls fadenförmige Conferven, die eine zierliche Stalactitenbildung bedingen. Im Reservoir legen sich um die dort reichlich wachsenden Vaucherien kleine Rhomboëder, die auch den auf dem Boden sich bildenden Schlamm ausmachen und die zierlichsten Sinterformen bilden (Analyse H). Dort wachsen nach Theobald Vaucheria clavata, Protococcus thermalis Ktz., Synedra palea, perpusilla und subtilis Ktz., Amphora aponina Ktz. und Amphora salina Theob. — Aus dem Reservoir tritt die kältere, klare Soole in eine unterirdische Leitung, in welcher Vaucheria dichotoma Ktz. wächst, und um welche sich der Kalksinter weiſs und kreideartig ansetzt (Analyse I).

Das untere Ende des Kanals ist offen; hier lagert sich der Sinter um die Stengel von Zanichellia palustris und Charen, doch kommen auch Vaucherien und Diatomeen vor.

Der beim Einfalle in den Usabach abgelagerte Sinter ist mürbe, ein Aggregat von hirsekorngroſsen flachen Rhomboëdern, deren blätteriges Gefüge an manche Dolomite erinnert (Analyse K).

Ueberraschend ist die gewaltige Menge von Sinter, welche der eine Sprudel liefert. In fünf Monaten hatte die Hälfte des von ihm gelieferten Wassers einen Niederschlag gebildet, der lufttrocken über 50 Cubikmeter Raum einnahm, und mindestens 90000 bis 100000 Kilogramm wog.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	K
Kohlens. Kalk .	35,40	85,41	83,58	87,81	92,69	88,04	93,64	87,33	86,54	83,42
Kohlens. Magnesia	—	1,20	2,49	9,05	4,08	5,10	5,29	10,80	10,49	11,69
Kieselerde . .	2,65	Spur	3,09 [1])	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur	Spur
Arsensäure . .	1,05	Spur	—	—	—	—	—	—	—	—
Eisenoxyd . .	44,28	8,93	2,07	2,05	2,15	3,10	0,75	0,62	1,62	1,96
Manganoxyd . .	2,11		5,49							
Schwefels. Kalk .	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,21
Sand	—	—	—	2,04 [2])	—	—	—	—	—	—
Thon	—	—	—	—	—	2,82 [3])	—	—	—	0,14 [3])
Pflanzen und Diatomeenreste .	—	—	—	0,12	0,01	Spur	—	1,15	0,20	1,12 [4])
Wasser . . .	14,32	8,90	3,28	0,73	1,07	1,20	0,82	0,10	1,11	1,46
Verlust	0,31	0,50				0,24				

[1]) Eisenhaltig. — [2]) Der Sand rührt wahrscheinlich von eingewehtem Staube her. — [3]) Der Thon stammt bei F von einer Verdämmung, bei K vom Usaschlamm her. — [4]) Mit Sand.

D. A. Wells (1) fand in Kalkstalactiten und Stalagmiten von verschiedenen Orten nach ihrer Auflösung in verdünnter Salzsäure flockige, organische Materie, welche eine beträchtliche Menge von Quellsäure, bei einigen mit Spuren von Quellsatzsäure, enthalte. Die gröfste Menge Quellsäure war in tiefgelben krystallinischen Stalactiten vorhanden, in deren Lösung sich keine Spur von Eisen fand, und Wells schliefst defshalb, dafs die Färbung auf einer Verbindung von Quellsäure mit Kalk beruhe, für welche er den Namen *Crenit* vorschlägt. Dafs sich die Stalactiten, ungeachtet der darin nach Wells enthaltenen organischen Substanz, beim Erhitzen nicht schwärzen, erklärt Wells daraus, dafs quells. Kalk, wie oxals., beim Erhitzen ohne Schwärzung in kohlens. übergehe. Kalkstalactiten.

Malaguti und J. Durocher (2) fanden, dafs die Bildung von Schwefelkies in den heutigen Meeresablagerungen sehr verbreitet ist und offenbar von der Reduction der Sulphate durch organische Substanzen herrührt. In einem bei St. Malo sich jetzt ablagernden blauen Mergel fanden sie aufser einer kleinen Menge löslicher Salze 2,32 pC. kohlens. Kalk, 12,38 Thon, 85,05 feinen glimmerführenden Bildung von Schwefelkies im Meeresschlamm.

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 11; J. pr. Chem. LV, 383; Edinb. Phil. J. LII, 278; Chem. Gaz. 1852, 72; Phil. Mag. [4] IV, 155. — (2) Compt. rend. XXXIV, 695; Instit. 1852, 138; Jahrb. Miner. 1852, 619.

Sand und 0,25 Schwefelkies. Die blaue Farbe des Mergels rührt von Schwefelkies her, da er sich ganz entfärbt, wenn er einige Minuten mit Salzsäure gekocht wird. In Sandalluvionen findet sich der Schwefelkies nicht, da hier das Eisen leicht oxydirt wird, dagegen hauptsächlich in wenig durchlassenden Ablagerungen.

Schwefelkies als Ursache der blauen Färbung von Gesteinen.

Die im Jahresber. f. 1851, 829 erwähnte Mittheilung von Ebelmen, dafs fein zertheilter Schwefelkies die Ursache der blauen Farbe gewisser linsenförmiger Parthieen des Jurakalkes ist, welche durch Zersetzung desselben an der Oberfläche gelb werden, ein Umstand, der auch wohl bei vielen anderen blauen Kalkschichten stattfinden könne, wird von Delanoue (1) in dieser Ausdehnung bestritten, indem er die Färbung vielmehr der Gegenwart von organischen Stoffen und die durch atmosphärische Einflüsse entstehende gelbe Farbe der Zersetzung von Eisencarbonat zuschreibt. Ebelmen (2) theilt dagegen den Hergang seiner Analyse mit, aus der allerdings die Richtigkeit seiner Beobachtung für den blauen Kalk des Cornbrash hervorgeht. Behandelt man diesen mit verdünnter kalter Salzsäure, so wird der Kalk aufgelöst und es bleiben 2 pC. eines schwarzen Schlammes zurück. Die bei der Auflösung sich entwickelnde Kohlensäure hat einen stark bituminösen Geruch, enthält aber keine Spur von Schwefelwasserstoffgas. Der Schlamm wird selbst von concentrirter Salzsäure in der Wärme nicht angegriffen, dagegen leicht von Salpetersäure und Salpetersalzsäure; die Flüssigkeit enthält Eisenoxyd und Schwefelsäure und es bleibt eine sehr wenig gefärbte thonige Masse zurück. Beim Glühen in einer Röhre giebt die Substanz Wasser und Schwefel. Der Rückstand, welcher leicht von Salzsäure unter Entbindung von Schwefelwasserstoff angegriffen wird, ist schwarz und die Flüssigkeit enthält Eisenchlorür.

Die Analyse des schwarzen Schlammes ergab für denselben folgende Zusammensetzung : 51,8 pC. Kieselerde,

(1) Bull. géol. [2] IX, 159. — (2) Daselbst, 221.

21,9 Thonerde, 3,1 Magnesia, 6,6 Eisenoxyd, 10,2 Schwefelkies (5,33 Schwefel, 4,90 Eisen), 6,4 Wasser und organische Materie. Nach dieser Analyse mufs die Röstung einen Verlust von 9,6 pC. ergeben, wenn sämmtliches Eisen in Oxyd verwandelt und der Schwefel verjagt würde. Ein directer Versuch ergab 10,2 pC. Die geröstete Masse war dunkelroth. Der Schlamm ist also ein mit Schwefelkies in sehr feiner Vertheilung vermischter Thon. Der sublimirte Schwefel, den er bei der Destillation giebt, und seine Unveränderlichkeit durch Salzsäure schliefst die Gegenwart von Einfach-Schwefeleisen aus, obgleich die schwarze Farbe dafür zu sprechen scheint. — Der gelbliche Kalk, der die Umhüllung der blauen Mandeln bildet, giebt bei der Behandlung mit Salzsäure eine ebenso riechende Kohlensäure, wie der blaue Kalkstein, woraus hervorgeht, dafs die bituminösen Stoffe durch die Zersetzung des Gesteins nicht verschwunden sind, und in dem Rückstand, der ganz ockerartig ist, findet man keinen Schwefel mehr. Ebelmen macht noch ferner auf die so häufige Bildung von Schwefeleisen aufmerksam, wo zersetzende organische Stoffe mit Eisenoxyd und gelösten Sulphaten bei Ausschlufs der Luft in Berührung kommen. Der schwarze Schlamm in den Kloaken von Paris enthält nach Braconnot viel Schwefeleisen. Der zur Fabrikation des Porcellans von Sèvres dienende Thon wird schwarzblau, wenn man ihn lange in Wasser aufbewahrt; hier enthält nämlich das Wasser organische Stoffe und aufgelösten Gyps. Die schwarze Färbung verschwindet, wenn man den Thon der Luft aussetzt. Unter einer mit Sauerstoff angefüllten und durch Quecksilber abgeschlossenen Glasglocke entwickelt diese schwarze Masse Kohlensäure. Dieselbe wird aber nicht durch die Oxydation organischer Stoffe gebildet, denn die schwarze Masse entfärbt sich vollständig durch verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von Schwefelwasserstoff und sie ist in der That ein Thon mit etwas Schwefeleisen gemischt. Die Kohlensäure wird vielmehr dadurch gebildet, dafs Einfach-Schwefeleisen sich

Schwefelkies als Ursache der blauen Färbung von Gesteinen.

in Eisenvitriol verwandelt, der auf den in der Thonmasse enthaltenen kohlens. Kalk wirkt und unter Entwickelung von Kohlensäure Gyps bildet.

Schwefelbildung. Eine recht interessante Bildung eines Schwefellagers, von 2 bis 3 Fuſs Mächtigkeit, mit einzelnen Krystallgruppen von Gyps, aus dem Schwefelwasserstoff zersetzter organischer Massen, in einem alten Abraumort in Hamburg, beschrieben G. Ulex (1) und K. G. Zimmermann (2).

Galmeibildung. Der Galmei von Wiesloch in Baden, der im Muschelkalk lagert, stellt sich nach Holzmann (3) vielfach als Umwandlungsproduct der verschiedenen Schichten des Muschelkalkes dar, während der zwischen denselben liegende Thon unangetastet blieb. Die Lagerstätte ist entweder flötzartig, indem sie den Schichtungsfugen folgt, oder füllt gangartig die Klüfte und Spalten der zerrissenen Schichten aus. Jeder Abänderung des Kalkes entspricht eine entsprechende Galmeiabänderung als Umwandlung, und es finden sich namentlich eine Menge in Galmei umgewandelte Petrefacten des Muschelkalks.

Koprolithen. T. S. Hunt (4) analysirte Knollen von verschiedener Gestalt, die bald die Form von hohlen Cylindern (*a*), bald von mehr oder weniger abgeplatteten kugeligen Massen (*b*, *c*), bald von derben abgeriebenen Schieferstücken (*d*) haben, in den unteren silurischen Schichten von Canada vorkommen, und sich durch ihren Gehalt an phosphors. Kalk auszeichnen. Hunt läſst es zweifelhaft, ob es Knochenreste oder Koprolithen sind, da dieses die Existenz von Wirbelthieren voraussetzt. *a* ist vom Fluſs Ouelle aus Sandstein, *b* ebendaher aus Conglomerat, *c* vom Lac des Allumettes, *d* von Gienville, beide aus Sandstein :

(1) J. pr. Chem. LVII, 330; vgl. S. 830. — (2) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. IV, 625. — (3) Jahrb. Miner. 1852, 907; G. Leonhard, Beiträge zur mineralogischen und geognostischen Kenntniſs von Baden, 1. Hft., 69. — (4) Sill. Am. J. [2] XV, 129, aus Report of the progress of the geolog. survey of Canada by Logan, Quebec 1852, 105.

Koprolithen.

	a	b	c	d
Phosphors. Kalk	67,53	40,34	36,38	44,70
Kohlens. Kalk	4,35	5,14 [1]	5,00 [3]	6,60
Kohlens. Magnesia	1,65	9,70	7,02 [4]	4,76
Eisenoxydul	2,95	12,62 [2]		8,60 [5]
Unlöslicher Sand	21,10	25,44	49,90	27,90
Flüchtige Stoffe, Wasser	2,15	2,13	1,70	5,00
Summe	99,73	95,37	100,00	97,56

1) Mit etwas Fluor. — 2) Eisenoxyd mit etwas Thonerde und einer Spur Mangan. — 3) Spur Thonerde. — 4) Differenz. — 5) Eisenoxyd mit Spur von Thonerde.

Stylolithen.

Plieninger (1) hat in einer sehr ausführlichen Abhandlung eine Erklärung der Entstehungsweise der Stylolithen versucht. Er findet die Ursache derselben in ähnlichen Zerklüftungen, wie sie sich durch die Austrocknung von Schlammmassen senkrecht zur Oberfläche bilden. Eine Ausnahme von der senkrechten Richtung ist durch die Anwesenheit eines fremden Körpers vermittelt, oder hängt mit Ungleichförmigkeiten in der Masse und deren Ablagerung zusammen, oder auch von der Gegenwart dünner Membranen, die aber nicht, wie Klöden annahm, von der Haut abgestorbener Quallen herrührt, sondern es sind Kalk- oder Metallsalze, die in dünnen Häuten auf der Oberfläche stehender Gewässer gebildet werden, sich senken, auf dem Grund Absonderungsflächen gegen neue Ablagerungen von Schlamm bilden, und bei der Austrocknung die Entstehung von Klaffungen auch in anderen als senkrechten Richtungen leiten. Dasselbe kann durch Effluvien organischer Körper, welche in den Schlamm gebettet sind, bewirkt werden. Wenn die Schlammmasse compact ist, so bleiben die Kanten an solchen Schlammstylolithen ohne einwirkende äufsere Ursachen unversehrt; durch Regen u. s. w. kann auch eine Abrundung oder Zuspitzung der oberen Säulenbasis entstehen. Kommen plötzliche Strömungen mit neuen Schlammmassen herzu, so werden die nicht vereinigten Spalten mit dieser Masse ausgefüllt, die von der früheren Absonderung gesondert bleibt, wenn sich die

(1) Würtembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte, VIII (1852), 78.

Stylolithen. obenerwähnten fremdartigen Substanzen, Staub u. s. w. auf derselben abgesetzt hatten. Wo ein fremder Körper auf dem Schlamm aufliegt, entsteht die Klaffung in der Regel rings um denselben herum, und mehr oder weniger nach seiner Begrenzung. Auch wenn der Körper etwas in der Tiefe des Schlammes steckt, können unter diesen Verhältnissen nach seinen Umrissen gebildete Schlammstylolithe entstehen. Auf diese Weise sind die Stylolithen zu erklären, die sich in ihren Umrissen nach den Contouren einer Muschel u. s. w. richten. Eine solche Leitung ist indessen keineswegs immer nothwendig. Die bei den Stylolithen gewöhnlich, aber nicht immer wahrnehmbare senkrechte Streifung kann durch den Lauf der oberen Spaltenlippe präformirt und eine Wirkung des allmäligen Auseinandergehens der Klaffung von oben nach unten sein, entsteht aber nach Plieninger hauptsächlich durch den Regen, der durch auflagernde feste Körper geleitet wird. Auf ähnliche Weise wie die Absonderungsflächen bei den Stylolithen sind auch viele als Rutschflächen beschriebene Absonderungsflächen innerhalb einer Gebirgsart anzusehen. — Quenstädt (1) ist mehr geneigt, die Entstehung der Stylolithen Auswaschungen durch Regen und herabdringendes Wasser zuzuschreiben.

Kiesel-knollen. Buteux (2) legte der franz. geol. Gesellschaft sonderbare Kieselknollen aus dem Diluvium und den eocenen Grünsandbildungen des Dep. de la Somme vor. Sie sind nach zwei Typen gebildet. Die einen sind stumpfe Kegel, deren gröfseres stumpfes Ende sich durch eine Art Deckel endigt, und genau die Gestalt von gewissen Radioliten hat; die anderen scheinen aus zwei Klappen zu bestehen, deren äufsere Theile sich nach Aufsen verlängern. Eine innere Organisation ist nicht vorhanden; Buteux läfst es aber doch dahin gestellt, ob man nach Art der Imatrasteine

(1) Vergl. Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte VIII (1852), 94. — (2) Bull. géol. [2] IX, 81.

gebildete Knollen, oder nicht vielmehr Rudisten oder Spongiten vor sich hat, welche von der Kieselerde durchdrungen sind.

Verkieselung organischer Körper.

L. v. Buch (1) hatte sich im Jahre 1828 in Bezug auf die Verkieselung organischer Körper dahin ausgesprochen, dafs dieselbe niemals die kalkige Schale unmittelbar angreife, sich nur allein auf die organische Substanz des Thieres äufsere, und dafs da, wo eine solche nicht vorhanden sei, auch eine Verkieselung nicht eintrete. Er hatte ferner angegeben, dafs die Kieselerde bei diesem Processe von Innen nach Aufsen gedrungen, niemals von Aufsen abgesetzt sei, und zuerst in Form eines Wärzchens erscheine, in dessen Innerem sich ein anderes Wärzchen, und endlich auf diese Weise Systeme von Kieselringchen zwischen den Kalklamellen der Schaale bilden, und diese allmälig abblättern. A. Petzholdt (2) hat über diesen Gegenstand eine Untersuchung angestellt, in Folge deren er zu der Ansicht gelangt, dafs die Silification eine von der Oberfläche ausgehende Erscheinung sei, dafs bei der Verkieselung die kalkige Schale selbst angegriffen werde, dafs die Wärzchen und Ringsysteme nur secundäre, mit der Silification nicht nothwendig verbundene Erscheinungen seien, und kein Grund sich finde, die Nothwendigkeit einer organischen Substanz für das Zustandekommen einer Silification anzunehmen. Petzholdt gründet diese Ansicht auf theilweise verkieselte Kreidebelemniten, bei welchen er nach Behandlung mit Salzsäure ein Skelett von Kieselerde fand, welches deutlich zeigte, wie die Kieselerde eine die Oberfläche bedeckende Hülle bildete, ebenso in die Centralhöhle eingedrungen und von beiden Oberflächen aus den Kalkfasern folgend ins Innere gedrungen sei. Ganz ähnliche Resultate ergaben die Untersuchungen von halb-verkieselten Austernschalen. Dafs die Kieselerde die Kalksubstanz selbst er-

(1) Berl. Acad. Ber., Febr. 1828, besonderer Abdruck, Berlin 1831. — (2) Silification organischer Körper, Halle 1853.

Verkieselung organischer Körper.

setzt habe, schliefst Petzholdt daraus, dafs bei den halbverkieselten Belemniten die Kieselfasern der Belemnitenscheide viel zu dick sind, als dafs sie blofs als Ausfüllungen der Haarspalten zwischen den Kalkfasern betrachtet werden können. Die Kieselerde ist zum Theil an die Stelle der kohlens. Kalkerde getreten. Gleiches fand sich bei Austern. Buch'sche Wärzchen und Ringsysteme fand Petzholdt in vielen Fällen gar nicht; in anderen sind sie vorhanden, und entstehen sie dadurch, dafs die Kieselerde, so lange sie als weiche Masse besteht, leicht Kugelformen annimmt, indem sich Theile der Masse um bestimmte Anziehungsmittelpunkte anlegen. Lagerte sich die Kieselerde zwischen Kalklamellen, so entstanden die Ringsysteme durch allmälige Anlagerung und Lostrennung der peripherischen Theile beim Festwerden. Dafs die Silification nicht durch die organische Substanz geleitet werde, scheint die Untersuchung an Kieselskeletten zu beweisen, wo die Kieselerde zwar oft auf den Grenzflächen zwischen den Kalklamellen eingedrungen ist, aber sich auch rechtwinklig auf diese Richtungen findet. Die meisten und bestversteinerten Hölzer rechnet Petzholdt zu den Verkieselungen durch Umhüllung. Die Neigung der Kieselerde, sich in Kugelformen zu ballen, bewies derselbe auch durch einen Versuch, indem er frisch gefällten kohlens. Kalk während längerer Zeit mit kiesels. Kali in feuchtem Zustande zusammen brachte, und die Masse in Salzsäure löste, wo er dann die Bildung von Wärzchen in den zurückbleibenden dünnen Kieselerdelamellen beobachtete. Dafs die Kieselerde beim Festwerden solchen Anziehungsmittelpunkten folgt, folgert Petzholdt aus der Analyse von Hornsteinknollen aus silurischen Dolomitschichten von Addafer in Livland. Die Kernsubstanz der Knollen bestand aus 98,83 Kieselerde, 1,17 Eisenoxyd, Thonerde, kohlens. Kalk; die Rindensubstanz dagegen aus 81,13 Kieselerde, 11,01 kohlens. Kalk mit Spuren von Thonerde und Eisenoxyd, 7,84 kohlens. Magnesia. Das dolomitische Muttergestein aus

der unmittelbaren Berührung mit den Hornsteinknollen ergab : 2,31 Kieselerde, 3,38 Thonerde und Eisenoxyd, 94,31 kohlens. Kalk und Magnesia; dasselbe aus vier Zoll Entfernung bestand aus 4,73 Kieselerde, 5,45 Thonerde und Eisenoxyd, 89,82 kohlens. Kalk und Magnesia.

Mangan-niederschläge in Bächen.

Eine in den Flüssen und Bächen von Neu-England besonders unterhalb der Fälle und Stromschnellen vorkommende schwarze und die Gerölle verkittende oder dieselbe bedeckende Substanz ist nach D. A. Wells (1) ein Manganerz [*black oxyd of Manganese*]. Dasselbe rühre von der Zersetzung eruptiver und metamorphischer Gesteine her, die in Neu-England fast alle das Mangan als Doppelsalz von Kalk und Manganoxydul enthalten, aus denen es durch organische Säuren (?) in Auflösung komme, sich auf seinem Wege über die Wasserfälle höher oxydire und niederfalle. Eine in der Nähe von Nahant sehr verbreitete metamorphische Gebirgsart, die von J. Hague und J. Ela analysirt wurde, zeigt eine grofse Menge Mangan. Sie bestand nach Procenten aus : 52,17 Kieselerde, 9,78 Eisenoxyd, 26,72 Manganoxyd, 8,43 Thonerde, 0,37 Kalkerde, 0,60 Magnesia, 2,02 Wasser.

Cement von Sandsteinen.

Ein als Cement für einen Sandstein und Kieselbreccie bei Sablonville in der Nähe von Paris dienendes wasserhaltiges Natronsilicat analysirten L. Krafft und B. Delahaye (2). Dasselbe ist fast ganz in Wasser löslich, und bestand aus : 1,15 unlöslicher Masse, 22,16 löslicher Kieselerde, 0,25 schwefels. Natron, 20,65 Natron, 0,45 Chlornatrium, 55,34 Wasser; Krafft und Delahaye legen der Substanz die Formel 3 NaO, 2 SiO_3 + x HO bei. — Delesse (3) bemerkt, dafs nach dem oberflächlichen Vorkommen, der Anwesenheit von kaustischem Natron und der Beschaffenheit des Gesteins zu schliefsen, dasselbe doch

(1) Sill. Am. J. [2] XIII, 9; Edinb. Phil. J. LII, 271; J. pr. Chem. LV, 503. — (2) Compt. rend. XXXV, 143; Instit. 1852, 237; Bull. géolog. [2] IX, 394; J. pr. Chem. LVII, 123; Arch. ph. nat. XXI, 151; Jahrb. Miner. 1853, 64. — (3) Bull. géolog. [2] IX, 796.

wohl kein Naturproduct sei. Seifehaltiges Wasser, das zum Waschen gedient, könne durch seine Zersetzung Veranlassung zu dieser Bildung gewesen sein.

Kugelige Gesteinsstructur.

Delesse (1) fand, dafs die Kugeln der mit kugelförmiger Structur auftretenden Gesteine (Pyromerid, Trachyt, Pechstein, Perlstein, Obsidian) grofse Analogieen in der Structur, der mineralogischen und chemischen Zusammensetzung darbieten. Ihr spec. Gewicht wechselt zwischen 2,3 bis 2,6; sie enthalten viel Kieselerde und wenig Alkalien, ebenso wenig Magnesia, Eisenoxydul und Kalkerde. Der Kieselerdegehalt der Kugeln wechselt indessen, und nimmt zu mit dem Kieselerdegehalt der Felsart. Amorphe Gesteine, wie Obsidian, Perlstein und Pechstein, sind im Allgemeinen frei von Quarz, und der Kieselerdegehalt der Kugeln ist jenem des umschliefsenden Gesteins ungefähr gleich. Mineralogisch bestehen die Kugeln aus Feldspath (häufig Orthoklas) oder aus feldspathigem Taig und Quarz. Der feldspathige Taig hat keine bestimmte Zusammensetzung, enthält aber mehr Kieselerde als die ihm verbundenen Feldspathe; manche Kugeln enthalten nur unreine Kieselerde mit kleinen Mengen der in dem Feldspath vorhandenen Basen. Regellose Kugeln enthalten einzelne Krystalle von Quarz und Feldspath, selbstständige oder unabhängige Krystalle, im Taig zerstreut, nicht um einen Mittelpunkt geordnet. Hier hatten auch die Krystalle keinen Antheil am Entstehen den Kugeln. Delesse unterscheidet nun normale Kugeln ohne Höhlungen und abnorme Kugeln mit Höhlungen in ihrem Inneren, die indessen Uebergänge in einander darbieten. Die ersten sind regelvoll, krystallinisch in Strahlen oder Zonen entwickelt; die Kugelstructur verdanken sie der Krystallisation des Feldspaths; schliefsen sie keine unabhängigen Krystalle von Quarz oder Feldspath ein, so füllte die Kieselerde die

(1) Bull. géol. [2] IX, 431; Compt. rend. XXXV, 274; Instit. 1852, 269; Arch. ph. nat. XXI, 68; Jahrb. Miner. 1852, 691; Pharm. Centr. 1852, 781.

Zwischenräume zwischen den strahligen Krystallen aus. Enthalten sie aber selbstständige Krystalle, namentlich Quarz, so überwog deren Krystallisationsbestreben die Kugelbildung, es bildete sich ein Porphyrtaig mit eingeschlossenen Krystallen. Die abnormen Kugeln haben eine unregelmäfsige Gestalt und eine wenig entwickelte krystallinische Structur; sie sind oft zerborsten, enthalten Höhlungen in Folge des Einschwindens; sie entstehen nicht durch Feldspathkrystallisirung, sondern durch Zusammenballen eines sehr kieselerdereichen Taiges, der bisweilen homogen ist, bisweilen ein sehr complicirtes Feldspathnetz darbietet. Sie schliefsen immer unabhängige Krystalle ein; die Höhlungen sind entweder leer oder mit verschiedenen Substanzen angefüllt, die sich auf dieselbe Weise bildeten, wie die Achate im Melaphyr. Ihr Festwerden begann bald vom Umkreis, bald vom Mittelpunkte aus, bald von beiden zugleich. Kugelige Gesteinsstructur.

Delesse (1) hat die Granite der Vogesen zum Gegenstande seiner Untersuchungen gemacht. Er unterscheidet die Granite der Ballons, die den centralen Theil und die Gipfel der Vogesen einnehmen, von den Graniten der Vogesen. Die ersten, unter denen auch der in diesem Jahresbericht (2) bereits erwähnte syenitische Granit des Ballon d'Alsace aufgezählt werden mufs, enthalten in meist porphyrartiger Structur als wesentliche Bestandtheile: Orthoklas, einen triklinometrischen Feldspath, einen einzigen Glimmer und ziemlich häufig Hornblende. Die Analyse des Orthoklas, der durch eine merkliche Menge von Natron ausgezeichnet ist, von verschiedenen Fundorten vgl. oben S. 859 f. Der triklinometrische Feldspath (3) ist identisch mit dem in dem Syenit der Ballons (4). Delesse hält ihn für Andesin und spricht sich gegen die Ansicht aus, als sei derselbe ein zersetzter Oligoklas. Der Glim- Ungeschichtete Gesteine. Granit.

(1) Ann. min. [5] III, 309; im Ausz. Compt. rend. XXXVI, 484. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1273. — (3) Vgl. diesen Jahresber. S. 861 f. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1183.

Granit. mer ist dunkelgefärbt, und zweiaxig. Unter den zufälligen Gemengtheilen steht die Hornblende oben an, dann findet sich Sphen, Zirkon, Ripidolith; in den Spalten kohlens. Kalk und kohlens. Eisenoxydul (Breithaupt's Mesitinspath, FeO, CO_2 + MgO, CO_2); bei der Zersetzung bildet sich Halloysit. Seltener findet sich Schwefelkies, titanhaltiges Magneteisen, Eisenrahm, Schwerspath, Epidot.

Das spec. Gewicht des Granits der Ballons ist 2,7 und mehr; der Glühverlust beträgt 1,91 bis 2,9. Die mittlere Zusammensetzung ergeben die folgenden Analysen. *a* ist der Granit von Plombières (1), *b* von Faucogney, *c* von dem Fuſse des Drumont, aus der unmittelbaren Nähe des Uebergangsschiefers. (Die Analyse des letzteren an seiner Berührung mit dem Granit ergab 59,23 Kieselerde, 28,50 Thonerde und Eisenoxydul, 0,90 Kalkerde, 8,97 Alkalien, Magnesia, 2,40 Glühverlust.) *d* Granit der Bresse (2), *e* von Mehachamp, *f* Granit von Sainte Marie (Haute-Saône) (3). *g* sehr zersetzter Granit von St. Bresson; er ist in Berührung mit dem sog. Aphanit von St. Bresson (4).

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	KO, NaO, MgO	Glühverlust
a.	70,8	15,3		0,5	12,4	1,0
b.	68,5	*)		1,3	*)	0,9
c.	67,3	16,1	1,9	0,6	13,3	0,8
d.	64,8	20,0		1,1	12,7	1,4
e.	64,8	21,1		0,7	*)	*)
f.	63,8	20,2		1,8	11,8	2,9
g.	63,8	18,7		2,3	13,8	1,4

*) bezeichnet, daſs keine quantitative Bestimmung statthatte.

Der Granit der Vogesen enthält Quarz, Orthoklas (5), einen triklinometrischen Feldspath, der wohl Oligoklas ist, einen dunklen, von Säuren angreifbaren (Magnesiaglimmer) und einen hellen, von Säuren nicht angreifbaren Glimmer (Kaliglimmer). Orthoklas und Quarz sind sehr vorwaltend und bilden diesen Granit beinahe allein. Der triklinometri-

(1) Ueber den Orthoklas desselben vgl. S. 859 f. — (2) Die Analyse des Andesins aus demselben vgl. S. 861 f. — (3) Ueber den Orthoklas desselben vgl. S. 859 f. — (4) Dessen Analyse vgl. Jahresber. f. 1849, 797. — (5) Dessen Analyse vgl. oben S. 859 f.

sche Feldspath ist nicht verbreitet und kann auch fehlen; der helle Glimmer ist weniger häufig als der dunkle; aufserwesentlich finden sich Granat, Cordierit, Pinit, Chlorit, Hornblende, Fibrolith, Graphit und krystallinischer Kalk, selten ist Eisenkies und Magneteisen. Granit.

Aufserdem findet man noch in Drusen die Mineralien der Granite der Ballons und manche andere. Das Gestein ist feinkörnig, die Structur oft gneusartig; es ist von vielen Gängen durchsetzt, die aus einem schörlführenden Granit bestehen, oder auch erzführend sind.

Das spec. Gew. das Granits der Vogesen war bei dem körnigen Granite (gneusartigem Leptinit) von Tholy 2,651, bei dem sog. Leptinit von St. Etienne in den Vogesen 2,617. Der Glühverlust beträgt nur einige Tausendtheile. Mit Säuren braust der Granit häufig, Kalilauge zieht nur einige Flocken von Kieselerde aus. Die mittlere Zusammensetzung dieser Granite ist : *a* eines Granits (Leptinits) von Mehachamp; *b* Granit (Leptinit) von Docelles; *c* Granit von den Feignes de Volognes, Commune de la Bresse; *d* Granit (Leptinit) aus den Umgebungen von Ranfaing; *e* Granit (Leptinit) von Mehachamp, $0^m,2$ von der Berührungsfläche mit dem Granit der Ballons entfernt (1); *f* Granit (Leptinit) von der Mitte des rechten Ufers des Sees von Xenois, Commune St. Etienne; *g* Granit (Gneus) vom Pont des fées, bei Remiremont; *h* Granit aus dem Vallée des Truches, bei Rochesson; *i* Granit von Couchelat, bei Rochesson :

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	MnO	CaO	MgO	KO	NaO	Glühverl.
a.	76,3	12,8	1,5	—	0,8	Spur	*)	*)	*)
b.	75,4	12,7		—	0,6	*)	*)	*)	*)
c.	73,8	15,8		Spur	0,9	0,9	7,8		0,80
d.	73,3	10,4	1,6	—	0,7	*)	*)	*)	*)
e.	72,0	15,33	0,4	Spur	0,98	6,60	7,70	2,00	0,40
f.	70,4	16,6		—	0,6	*)	*)	*)	*)
g.	70,0	17,3		—	0,6	*)	*)	*)	*)
h.	67,3	16,2		—	1,9	0,6	*)	*)	*)
i.	66,7	*)	1,8	—	0,9	*)	*)	*)	*)

*) bezeichnet, dafs keine quantitative Bestimmung statthatte.

(1) Die Analyse des Letztern vergl. oben S. 934, Analyse *e*.

Granit.

Der Granit der Vogesen bildet viel kleinere Berge als der der Ballons, umgiebt die Massen der letzteren und ist von geschichteten Gesteinen bedeckt, in welche er oft unmerklich übergeht. Delesse hält ihn für älter, indem der Granit der Ballons ihn an vielen Orten durchsetzt hat, und glaubt sogar, daſs derselbe als ein metamorphisches Gestein betrachtet werden könne.

Granit und Granitit.

L. Hausmann (1) weicht nach seinen Beobachtungen im Harz von den Ansichten von G. Rose (2) hinsichtlich der von demselben angenommenen Unterscheidungen zwischen Granitit und Granit, namentlich mit Rücksicht auf die Granite des Harzes, ab. Zwischen Granit und Granitit könne weder durch die Farbe des Orthoklas, noch durch das Vorkommen des Oligoklas, noch durch die Beimengung verschiedener Glimmerarten ein Unterschied begründet werden. In dem Gestein der östlichen Granitparthie des Harzes sei die Farbe des Feldspaths oft genau dieselbe wie am Brocken, und in der westlichen Granitparthie sei fleischrother Feldspath sehr verbreitet. Ebenso biete das Vorkommen des weiſsen Glimmers kein sicheres Merkmal für den Granit dar. In den Gesteinsabänderungen der östlichen und westlichen Granitparthie des Harzes komme fast gar kein weiſser Glimmer vor. Das Verhältniſs zwischen dem Feldspathe und dem Oligoklas sei höchst wechselnd, so auch am Harz. Nichts spreche für ein verschiedenes Altersverhältniſs zwischen dem von G. Rose als Granitit bezeichneten und für jünger gehaltenen Granite des Brockens, und den Verbreitungen desselben im Osten und Westen, welche derselbe als Granit characterisirt.

Was die Altersverhältnisse des Granits des Harzes betreffe, so durchsetze derselbe das Grauwacke- und Thonschiefergebirge, sei also jünger. Schwieriger sei die Beurtheilung seines Verhältnisses zu den Pyroxengesteinen,

(1) Götting. gel. Anzeigen, Aug. 16, Nr. 10, 1852, 145; Jahrb. Miner. 1852, 972. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 787.

namentlich zu dem für das Harzgebirge so wichtigen Diabas und dem ihm verwandten Hypersthenfels. Directe Aufschlüsse könne man darüber nicht erhalten. Dagegen seien diese leichter durch den Contact zwischen Granit und Euphotid zu bekommen. Hausmann hat sich überzeugt, dafs der letztere mit dem Diabas zusammenhängt. Der Granit verzweigt sich aber gangförmig in den Euphotid in der Nähe der Einmündung des Hasselbaches in die Ecker, wie dies Hausmann schon früher (1), deutlicher aber kürzlich bei einigen neuen Strafsenbauten beobachtete, wodurch die Ueberzeugung gewonnen wurde, dafs der Granit des Harzes jünger als die Pyroxengesteine ist, welche sich im Grauwacken- und Thonschiefergebirge erheben. Granit und Granitit.

A. Delesse (2) bespricht die Verschiedenheiten, welche sich in der mineralogischen und chemischen Beschaffenheit, sowie in dem spec. Gewicht eines und desselben Granitmassivs darbieten und sich dann beobachten lassen, wenn dasselbe sich noch im Contact mit denjenigen Gesteinen befindet, innerhalb welcher es krystallisirt ist. Als Beispiel führt er den syenitischen Granit des Ballon d'Alsace an. Im Innern des Massivs und auf der Spitze des Ellipsoïds ist das Gestein ein wahrer syenitischer, vollkommen krystallinisch ausgebildeter Granit (3) mit 70 pC. Kieselerde. Nach Aufsen geht derselbe ganz allmälig in einen weniger krystallinischen, feinkörnigen, sehr quarzarmen Syenit über, mit 61 pC. Kieselerde, 5 pC. Kalkerde u. s. w. Noch weiter nach Aufsen bildet sich aus dem letzteren allmälig ein quarzfreier Diorit mit einem triklinometrischen Feldspath heraus, der viel Hornblende und Magneteisen und im Ganzen 50 pC. Kieselerde, 8 pC. Kalkerde u. s. w. enthält (4). Nicht nur vermindert sich von Innen nach Aufsen der Gehalt an Kieselerde, sondern auch Verschiedenheiten in demselben Granitmassiv.

(1) Hausmann, über die Bildung des Harzgebirges, 398. — (2) Bull. géol. [2] IX, 464; im Ausz. Compt. rend. XXXV, 195; Instit. 1852, 247. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1273. — (4) Vgl. die Analyse des Diorits von Pont Jean im Jahresber. f. 1849, 796.

Verschiedenheiten in demselben Granitmassiv.

an Alkalien, dagegen nehmen Kalkerde, Magnesia, Thonerde und Eisenoxydul zu. Nur bisweilen bilden die Hornblendegesteine scharf geschiedene Gangausfüllungen in dem syenitischen Granit und diese sind dann offenbar späterer Bildung; im Uebrigen sind diese Gesteine als gleichzeitig gebildet zu betrachten, da sie langsam in einander übergehen.

In anderen Richtungen geht der Syenitgranit allmälig in einen Feldspathporphyr über, dieser in einen in ein Felsitgestein verwandelten Uebergangschiefer und der letztere in unveränderten Uebergangsschiefer. Der Gehalt des Porphyrs an Kieselerde ist beinahe derselbe wie der des Syenitgranits, in anderen Fällen weniger; der Thonschiefer enthält ungefähr 60 pC. Auch in diesem Falle vermindert sich der Alkaligehalt und die Thonerde nimmt zu.

Das spec. Gewicht des syenitischen Granits ist 2,65, das des Syenits 2,70 und mehr, das des Diorits 2,86, es nimmt also von Innen nach Aufsen zu. Gleiches ist der Fall, wenn man Granit, Porphyr und Basalt mit einander vergleicht; es ist also gröfser, je jünger das Gestein ist. Die Folgerungen, welche Delesse aus diesen Verhältnissen zieht, sind die, dafs bei der Bildung dieser Gesteine, sowie der eruptiven Gesteine überhaupt, die leichteren Substanzen, wie Kieselerde, Kali und Natron, nach oben stiegen, während die schwereren, wie Thonerde, Eisenoxydul, Kalkerde, Magnesia, sich senkten, und die Verschiedenheiten des Gesteins der Ballons sich also aus der Schwerkraft erklären lassen. Bei dem dichteren Feldspathporphyr konnte die Schwere nicht wirken, weil er sich nicht in einem hinreichenden Flüssigkeitszustande befand; sein spec. Gewicht wächst defshalb nicht stetig mit seiner Entfernung vom Mittelpunkte; indessen mufste auch unter sonst gleichen Umständen sein spec. Gewicht geringer sein, da das Letztere bei einem krystallisirten Silicat immer gröfser ist. Die Schmelzbarkeit vermehrt sich bei den eruptiven Gesteinen überhaupt mit dem spec. Gewicht, und mit der Zunahme des letzteren

vermindert sich der Gehalt an Kieselerde und an Alkalien; es wachsen dagegen die Thonerde, das Eisenoxydul, die Kalkerde, die Magnesia, die im Granit in der geringsten, in dem Basalt in der gröfsten Menge vorhanden sind.

E. F. Zschau (1) beschreibt ein neues Vorkommen des Orthits im Syenit des Plauen'schen Grundes bei Dresden, und zwar in Feldspathausscheidungen in einem gangartigen grobkörnigen, granitischen Syenit, in Begleitung von Magneteisen, Kupfergrün, Apatit, Titanit. Interesse besitzt dieses Vorkommen wegen der Analogie, die dasselbe mit den Orthitfundstätten auf Hitteröe in Norwegen darbietet, in welchen die strahlenförmige Anordnung der begleitenden Feldspath- und Quarzmassen, in der Weise des Schriftgranits, um die zuerst gebildeten Orthitkrystalle dieselbe ist. Orthit im Syenit.

Diday (2) untersuchte einige Porphyre und Melaphyre des Dep. du Var. — I. *Felsit-Porphyr von Estérel*, dessen Durchbruchszeit nach der Steinkohlenperiode bis in die des bunten Sandsteins fällt. Er enthält in einer rothen Grundmasse Krystalle von Orthoklas (3) und Quarz. Die Grundmasse unterscheidet sich von dem Feldspath nur durch einen gröfseren, bis auf 85 pC. sich belaufenden Kieselerdegehalt. Sein spec. Gew. ist 2,628. Porphyr und Melaphyr.

II. *Melaphyre oder Spilite* von Estérel und der Maures. Es sind ziemlich mannichfaltige Gesteine von dunkler Farbe, die bald eine gleichartige Masse, bald porphyrartige Structur haben und in dem letzteren Falle weifse oder rosenrothe Albitkrystalle, bisweilen auch Kalkspathmandeln einschliefsen oder mehr aufgelockert und schlackenartig sind, und Quarz führen. Sie sind jünger als die rothen Porphyre und reichen ebenfalls bis in die Formation des bunten Sandsteins. Man hat sie für Augitgesteine gehalten; dem widersprechen aber die Analysen, aus denen hervorgeht, dafs sie fast ganz aus Albit bestehen, der durch Eisenoxyd oder

(1) Jahrb. Miner. 1852, 652; vergl. diesen Jahresber. S. 854. — (2) Ann. min. [5] II, 181; J. pr. Chem. LVIII, 75. — (3) Vergl. oben S. 859.

Porphyr und Melaphyr.

ein Eisenoxydulsilicat gefärbt ist. a. *Melaphyr von Agay*. Braunröthlicher Porphyr mit kleinen weifsrothen schillernden Krystallen. Das Gefüge bisweilen mandelsteinartig, mit Mandeln von Kalkspath. Die Krystalle (1) stehen dem Albit sehr nahe. Die Grundmasse hat ein spec. Gewicht von 2,514, verliert beim Glühen $2\frac{1}{2}$ pC. Wasser, ist in ihrer Zusammensetzung dem Albit sehr ähnlich, enthält nur etwas Quarz und ist mechanisch von Eisenoxydhydrat gefärbt. Sie bestand aus : 2,4 Wasser, 17,2 Eisenoxyd (löslich in Salzsäure), 58,3 Kieselerde, 13,0 Thonerde, 0,7 Eisenoxyd, 0,6 Manganoxydul, 1,2 Kalkerde, 0,8 Magnesia, 1,5 Kali, 3,9 Natron (Summa 99,6) — b. *Ein anderer Melaphyr von Agay*, dichter wie der vorige, und ohne Krystalle. Spec. Gew. 2,692. Seine Analyse ergab : 1,4 Wasser. 9,8 Eisenoxyd (löslich in Salzsäure), 59,6 Kieselerde, 17,0 Thonerde, 0,4 Eisenoxydul, 0,8 Manganoxyd, 1,6 Kalkerde, 1,1 Magnesia, 1,2 Kali, 5,9 Natron (Summa 99,8) — c. *Melaphyr von Fréjus*. Dem vorigen sehr ähnlich, mit einigen olivengrünen Parthien und mit Quarzkörnern. Zellig und Mandeln von kohlens. Kalk enthaltend. Spec. Gew. 2,708. Die Analyse ergab : 1,5 Wasser, 13,7 kohlens. Kalk, 17,5 Eisenoxyd (löslich in Salzsäure), 47,0 Kieselerde, 9,0 Thonerde, 0,5 Eisenoxyd, 1,2 Kalkerde, 4,4 Magnesia, 0,8 Kali, 3,5 Natron (Summa 99,1). Man kann dieses Gestein als zusammengesetzt annehmen aus 1,5 Wasser, 13,7 kohlens. Kalk, 17,5 Eisenoxyd, 7,3 Quarz, 10,7 Augit, 48,4 Albit. Statt Augit könnte man auch die Gegenwart von Hornblende annehmen. — d. *Melaphyr des Dorfes la Garde* in den Umgebungen von Toulon. Grün, sehr hart. Enthält Hornblendenadeln und selten Quarzmandeln. Spec. Gew. 2,757. Diday betrachtet diesen Melaphyr als ein Gemenge von 3,9 Wasser, 30,8 Olivin, 58,7 Albit, 4,6 Hornblende, 1,5 Quarz. — e. *Melaphyr von Adrets* zwischen Fréjus und Cannes; dunkelbouteillengrün, hart und sehr dicht; man

(1) Vergl. oben S. 861.

unterscheidet darin Lamellen oder Nadeln von Hornblende. Spec. Gew. 2,890. Die Berechnung der Analyse ergiebt die Zusammensetzung aus : 1,6 Wasser, 44,5 Olivin, 24,8 Albit, 28,3 Hornblende. — f. *Melaphyr (Spilit) von Aspre-les-Corps* (Hautes-Alpes), von grauvioletter Farbe, geringer Härte und Festigkeit; enthält kleine Trumen von Kalkspath. Spec. Gew. 2,727. Analyse : 2,1 Wasser, 57,6 kohlens. Kalk, 7,7 Eisenoxyd (löslich in Salzsäure), 22,3 Kieselerde, 6,3 Thonerde, 0,5 Kalkerde, 0,9 Magnesia, 1,6 Natron (Summa 99,0). Der unlösliche Antheil nähert sich einem Albit, mit einem Ueberschufs an Thonerde, was von beginnender Zersetzung herrühren kann, die sich auch durch das Ansehen kund giebt. In der Nähe dieses Gesteins kommt ein anderes vor, das wie ein sehr thoniger Kalkstein aussieht und einige weifse Kalkspathadern hat. Es bestand aus 0,9 Wasser, 48,2 kohlens. Kalk, 5,8 Eisenoxyd, 32,8 Kieselerde, 8,0 Thonerde, 2,4 Magnesia, 1,2 Natron (Summa 99,3). Die Zusammensetzung des unlöslichen Antheils ist die eines Albit mit einem Ueberschufs an Kieselerde.

Porphyr und Melaphyr.

III. *Blauer Porphyr bei Fréjus*; scheint jünger zu sein als der erste Porphyr und die Melaphyre. Ausnehmend hart, von graublauer Farbe, mit kleinen, schwarzen Hornblendenadeln und Krystallen von weifsem Albit. Die Grundmasse scheint aus denselben Mineralien gebildet zu sein, enthält aber aufserdem noch Quarz. Spec. Gew. 2,610. Die Analyse der Feldspathkrystalle vergl. diesen Jahresber. S. 861. Sie scheinen Albit zu sein, daneben scheint sich aber auch Oligoklas zu finden.

IV. *Trachyt* aus einem Gang zwischen der Stadt Antibes und dem Fort von Notre-Dame de la Garde. Ziemlich homogen, aus kleinen unregelmäfsigen Körnern gebildet, von denen die einen milchweifs, die andern dunkelgrün oder schwarz sind. Das Gestein enthält häufig Opal in Schnüren. Spec. Gew. 2,556. Wassergehalt 3,5 pC. Die weifsen Körner scheinen amorphe Kieselerde zu sein, und lösen sich leicht

in Kalilauge sie betragen 14,9 pC. Nach der Entfernung der löslichen Kieselerde entzieht starke Salzsäure dem Gestein 26,6 pC. von der Zusammensetzung des Labradors und 5,0 pC. Eisenoxyd. Der 49,4 pC. betragende unlösliche Rückstand läfst sich auf 36,2 pC. Oligoklas und 13,2 pC. Hornblende berechnen.

Pyromerid. Delesse (1) hat den sogenannten Pyromerid an mehreren Punkten der Vogesen, nämlich am Rauhfels bei Wünheim, am Hohwald im Andlauer Thal, und bei St. Moritz am Fufs des Ballons, im letzteren Falle aber nicht anstehend, gefunden. Derselbe kommt in Beschaffenheit und Vorkommen sehr mit dem korsikanischen Pyromerid überein. Der von Wünheim hat blafsgrüne oder bläuliche, fettglänzende und durchscheinende Kugeln, die aus Orthoklas und Quarz bestehen, in einigen Fällen aber ganz homogen sind. Diese letzteren, von einem Durchmesser von $0^m,01$ bis $0^m,02$, lösen sich leicht von der sie umschliefsenden grünlichen, graulichen oder röthlichen Grundmasse ab, von welcher sie durch eine sehr dünne Quarzkruste getrennt sind, haben eine radial strahlige Structur, was sich aber oft nur durch eine gröfsere Zerbrechlichkeit in dieser Richtung kund giebt, und enthalten, aufser 0,84 pC. Wasser, 88,09 Kieselerde, 6,03 Thonerde, 0,58 Eisenoxydul, 0,28 Kalkerde, 1,65 Magnesia, 2,53 Kali und Natron. Oft bestehen die Kugeln blofs aus Lamellen von Orthoklas, und die Kugelgestalt hing also von dessen Krystallisation zum gröfsten Theile ab. Wenn die amorphen Kugeln ebenfalls aus Orthoklas mit 64 pC. Kieselerde bestehen, so müssen 66 pC. Kieselerde mit dem Feldspath mechanisch gemengt sein. Der Quarz ist nicht die Ursache der Kugelbildung, denn Delesse fand keine Kugeln aus reinem Quarz, aber einen Einflufs hat er doch auf ihre Bildung gehabt, denn die Kugeln finden sich nur da, wo das umschliefsende Gestein sehr reich an Kieselerde ist, und oft aus reinem Quarz be-

(1) Bull. géol. [2] IX, 175; im Ausz. Instit. 1852, 117; Jahrb. Miner. 1852, 881.

steht. Uebrigens hat sich die Pyromeridstructur nicht immer blofs in Quarzporphyren entwickelt, sondern es gestalten sich in den Vogesen auch andere Gesteine, namentlich Grauwacken, durch späteres Eindringen von Kieselerde zu Pyromeriden um. In Wünheim ist das Auftreten gang- oder stockförmig und der Pyromerid ist daselbst von vielen sich in allen Richtungen durchkreuzenden Quarzgängen durchzogen, und mit dem Quarz kommt Schwerspath und bisweilen Eisenglanz vor. Pyromerid.

Des Uebergangs des Diabas in Serpentin als Zersetzungsproduct an seiner Grenze gegen andere Gesteine erwähnt F. Sandberger (1). Schnabel analysirte einen solchen von der Grube Neuer Muth bei Nanzenbach (2), wodurch sich auch in chemischer Beziehung die Identität desselben mit Serpentin ergab. Uebergang des Diabas in Serpentin.

Dechen (3) hat eine sehr ausführliche und gründliche Arbeit über die petrographisch-geognostischen Verhältnisse des Siebengebirges, nebst einer geognostischen Detailkarte in dem Maasstab von 1 : 25000 geliefert. Wir entnehmen derselben Analysen verschiedener Gesteine, in dem durch die Localität gegebenen Zusammenhang, und schicken einige geognostische Schlufsfolgerungen voraus, zu denen Dechen durch seine Untersuchungen gelangt ist. Gesteine des Siebengebirgs.

Am Siebengebirge ist die ältere rheinische Grauwacke oder der Spirifersandstein das älteste Gestein. Alle Schichtengruppen zwischen diesem und dem mitteltertiären oder Braunkohlengebirge fehlen. Die Eruption des Trachyts ging dem gröfsten Theile nach der Bildung des Braunkohlengebirgs voran, aber Trachytgänge wurden noch nach der Ablagerung der mittleren Abtheilung des Braunkohlengebirges gebildet. Ohne den Anfang der Trachytbildung in dieser Gegend näher bestimmen zu können, ist dieselbe

(1) Jahrb. d. Vereins f. Naturk. im Herzogth. Nassau, 7. Hft. 1851, 265. — (2) Rammelsberg's Handwörterbuch, 4 Suppl., S. 200. — (3) Verhandl. des naturhist. Vereins d. preufs. Rheinl. 1852, 3. 4. Heft, 289.

Gesteine des Siebengebirgs.

innerhalb der Periode der Braunkohlenformation vollständig geschlossen worden. Die Aufrichtung der Grauwackenschichten ist älter als die Bildung des Trachyts, und der letztere hat bei seinem Durchbruch keinen Einfluſs auf die Lage der Schichten in einiger Entfernung von den Durchbruchsstellen ausgeübt. Auf die ältesten Schichten des Braunkohlengebirges (sandige und kieselige Gesteine mit Pflanzenresten) folgte die Bildung des Trachytconglomerats, das aus der Zerstörung des Trachytes und zum Theil des Grauwackengebirges hervorging; auf dieses kommen die Braunkohlenlager mit den sie begleitenden Thon- und Sandschichten. Im Trachytconglomerate finden sich Trachytgänge, diese fehlen aber in der oberen Abtheilung des Braunkohlengebirgs. Das Basaltconglomerat läſst sich vom Trachytconglomerat nicht trennen; es waren zur Zeit der Bildung des letzteren bereits Basalte an der Oberfläche vorhanden, deren Zerstörung das Material dazu lieferte; aber dennoch läſst sich nachweisen, daſs die Basaltbildung während der Ablagerung des Trachytconglomerats eingetreten ist, ziemlich um die Zeit des Schlusses der Trachytbildung; viele Basaltgänge durchsetzen das Trachyt- und das Basaltconglomerat. Selten ist der Basalt in der oberen Abtheilung des Braunkohlengebirgs, und ist entschieden nur an einem Punkte jünger als die letztere. Die Zeit des Aufhörens der Basaltbildung läſst sich nicht mit Bestimmtheit angeben, weil die Ablagerung der Schichten mit dem Ende des Braunkohlengebirgs eine groſse Unterbrechung erleidet. Trachyt- und Basaltconglomerate führen die bekannten Pflanzen der Braunkohlenformation. Das Braunkohlengebirge ist von Gerölle bedeckt, die den Anfang der Bildung des Rheinthals und der Oberflächengestaltung in dieser Gegend bezeichnen, und deren Bildung nach Dechen eine Senkung vorausging. Gleichzeitig gestalteten sich die Formen der Trachytberge, welche Folgen der Zerstörung und ihrer eigenthümlichen inneren Structur sind, denn jede neue Zerstörung würde dieselben Formen her-

vorbringen. Zugleich fand eine Hebung des ganzen Landes statt, nachdem die Thalbildung schon bereits weit vorgeschritten war. Damals erfolgte der vulkanische Ausbruch des Rodderbergs, wobei Gerölle gefrittet wurden. Während der Thalbildung und auch nach dem Ausbruche des genannten Berges bildete sich der Löfs, als Anschwemmung, aber diesem entspricht ein ganz ähnlicher Lehm, der aus der Zersetzung der Gesteine hervorgegangen ist. Gesteine des Siebengebirgs.

Die Trachyte des Siebengebirges bieten verschiedene Abänderungen selbst an einzelnen Bergen, und auch übereinstimmende Gesteinsabänderungen an getrennten und entfernten Punkten, woraus sowohl verschiedene Bedingungen als wohl auch eine Ungleichzeitigkeit der Bildung hervorgehen. An einzelnen Orten (Drachenfels, Wolkenburg, Scheerköpfen) besteht gar kein Uebergang aus einer Varietät in die andere, an anderen wechseln dieselben in kurzen Entfernungen von einander, aber ohne dafs die Grenzen sichtbar wären, und nur an einer Stelle (am Buckeroth) deutet ein Trachytgang im Trachyt auf Bildungen aus verschiedener Zeit. Die angegebenen Verschiedenheiten sind aber wenig wesentlich, und bestehen oft nur in der Färbung der Grundmasse, in dem mehr oder weniger feinkörnigen Zustande derselben, in der Gröfse der darin liegenden Krystalle glasigen Feldspaths, oder in deren Mangel. Einen wesentlichen Unterschied bedingt nur das Auftreten von Hornblende und von Glimmer. Trachyt.

Der vorwaltendste Gemengtheil der Trachyte ist ein wie der Orthoklas krystallisirter Feldspath, der sich aber von demselben durch einen Gehalt an Natron, kleine Mengen von Kalkerde und Magnesia neben dem Kali unterscheidet und als glasiger Feldspath oder Sanidin bekannt ist. In der Grundmasse glaubte Abich (1) nach einer Analyse des Gesteins vom Drachenfels einen Feldspath von der Form des Albits zu erkennen, der sich aber

(1) Pogg. Ann. XL, 125. 341.

Trachyt des Siebengebirgs.

durch einen Gehalt an Kali von der normalen Zusammensetzung des Albits unterscheidet und den er daher Kali-Albit nannte. Doch ist es zweifelhaft, ob überhaupt ein triklinometrischer Feldspath in diesem Trachyte vorkommt, und ob ein Unterschied zwischen dem glasigen Feldspath und dem Kali-Albit existirt, da auch in dem ersteren das Verhältnifs zwischen Kali und Natron in ziemlich weiten Grenzen schwankt. Indessen enthalten allerdings die Krystalle von glasigem Feldspath mehr Kali gegen das Natron, als die Grundmasse des Trachyts.

Von Trachyten anderer Gegenden, die einen hohen Kieselerdegehalt haben, weicht das vorherrschende Gestein im Siebengebirge darin ab, dafs es etwas weniger Kieselerde enthält, als zur Bildung des glasigen Feldspaths erforderlich ist, und dasselbe enthält daher wahrscheinlich keinen Quarz. Bezüglich einiger Analysen des glasigen Feldspaths verweisen wir auf den mineralogischen Theil dieses Jahresber. S. 860.

Es folgen nun hier die von Dechen mitgetheilten Analysen der Trachyte. 1. Gestein von der Kleinen Rosenau, aus dem die oben, S. 860 unter V erwähnten Krystalle herrühren, von G. Bischof. Spec. Gew. 2,475. Eine Analyse wurde mit dem ganzen Gestein, eine andere mit der Grundmasse vorgenommen, aus der die Krystalle ausgesucht waren; beide weichen aber nur so unbedeutend von einander ab, dafs nur der Durchschnitt beider, auf 100 reducirt, mit Vernachlässigung des 0,56 bis 1,00 pC. betragenden Glühverlustes mitgetheilt ist. — 2. Trachyt von Brekum, von G. Bischof. Spec. Gew. vom alten Steinbruch 2,631, vom Domsteinbruch 2,657. — 3. Trachyt vom Külsbrunnen, ganz frisch, von G. Bischof. Spec. Gew. 2,701. — 4. Derselbe Trachyt, aber nicht ganz frisch, sondern mit kleinen ockerigen Punkten, von Bothe. — 5. Trachyt von der Wolkenburg, von G. Bischof. Spec. Gew. 2,739.

Trachyt des Siebengebirgs.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	MnO	Mn_2O_3	Glühverlust	Summe
1.	79,39	11,70	1,08	0,45	0,26	3,14	3,98	—	—	—	100,00
2.	72,26	13,77	2,72	0,22	0,20	4,32	6,56	—	—	0,46	100,51
3.	64,21	16,98	6,69	0,49	0,18	4,41	5,13	—	—	1,00	99,09
4.	62,11	19,45	5,02	1,29	0,29	3,98	6,01	1,15		—	99,30
5.	62,38	16,88	7,33	3,49	0,82	2,94	4,42	—	—	0,87	99,13

Bei der Analyse 1 und 2 bleibt, wenn das Vorhandensein von glasigem Feldspath angenommen wird, ein Ueberrest von freier Kieselsäure, von Quarz, und die Rechnung zeigt, dafs das ganze Gestein Nr. 1 aus 64,21 pC. glasigem Feldspath und 35,79 Quarz besteht, obgleich dasselbe sehr feinkörnig und kein Quarz für das Auge sichtbar ist, darum oft Klingstein genannt wurde, und in seiner chemischen Zusammensetzung die gröfste Aehnlichkeit mit den Trachytporphyren, mit Obsidianporphyren, mit den trachytischen Gesteinen der Ponza-Inseln und von Island hat (1). Wegen seiner Eigenthümlichkeit bringt Dechen den Namen Sanidophyr dafür in Vorschlag. Nr. 2 besteht aus 84,29 pC. glasigem Feldspath und 15,76 Quarz (2). Bei den Analysen 3 und 5 reicht die Kieselerde nicht aus, um glasigen Feldspath anzunehmen, und es würde möglich sein, neben dem glasigen Feldspath eine Feldspathabänderung nach der Formel des Oligoklas RO, $SiO_3 + R_2O_3$, 2 SiO_3 vorauszusetzen, wozu aber die mineralogische Betrachtung des Gesteins keine Veranlassung bietet. Scheidet man bei der Analyse des Trachyts Nr. 3 das Eisenoxyd aus und betrachtet es als Magneteisen, so ist die Zusammensetzung: 91,40 pC. glasiger Feldspath, 6,47 Magneteisen = 97,87, der Analyse, unter Berücksichtigung des Glühverlustes und des im Magneteisen geringeren Sauerstoffgehaltes, entsprechend. Die Analyse 4 zeichnet sich

(1) Vgl. unter Andern den Trachyt von Arnarhnipa auf Island im Jahresber. f. 1851, 848, Tabelle K, Nr. 25. Zu bemerken ist, dafs dort Bunsen alles Eisen als Oxydul berechnet hat. — (2) Das Gestein hat trotz des grofsen Unterschieds im äufseren Ansehen die gröfste Aehnlichkeit in der Zusammensetzung mit dem Porphyr vom Sandfelsen bei bei Halle. Vgl. Wolff im J. pr. Chem. XXXIV, 193.

Trachyt des Siebengebirgs.

durch grofsen Gehalt an Thonerde aus. Berechnet man das Eisenoxyd als Magneteisen und das Manganoxydul als Pyrolusit, so erhält man von jenem 4,90 und von diesem 1,31 pC. = 6,21 pC., nahe dieselbe Menge, wie bei der vorigen Analyse. Für den Ueberrest läfst sich annehmen, dafs bei der Verwitterung Kieselerde in demselben Verhältnifs mit den einfachen Basen entfernt worden ist, wie sie in dem Feldspath enthalten sind.

Es ist kein Grund vorhanden, in diesen Trachyten zwei Arten von Feldspath anzunehmen, obgleich Dechen meint, dafs diefs in anderen allerdings stattfinden könne, namentlich in solchen, wo neben den grofsen Feldspathkrystallen sich in der Grundmasse viele kleine krystallinische Parthieen unterscheiden lassen. Krystalle aus einer solchen Masse von Röttchen wurden von Bothe untersucht, und die Analyse stimmt sehr mit der des Oligoklas von Berzelius. Bei der Analyse 5 ist der Gehalt an Eisenoxyd und an Kalkerde beträchtlich gröfser, als derselbe im glasigen Feldspath vorauszusetzen ist. Ein Theil der Kalkerde ist als kohlens. Kalk vorhanden, denn das Gestein braust mit Säuren. Hornblende ist in dem Gestein vorhanden, nach der Analyse braucht indefs dieselbe nicht angenommen zu werden. Es besteht aus 90,79 pC. glasigem Feldspath, 6,38 Magneteisen, 1,51 kohlens. Kalk. Wenn man Hornblende in dem Gestein voraussetzen will und von der Annahme vorausgeht, dafs keine freie Kieselerde darin vorhanden ist, so erhält man folgende Zusammensetzung: 84,83 glasigen Feldspath, 9,95 Hornblende und 3,15 Magneteisen.

Als aufserwesentliche Gemengtheile in den Trachyten des Siebengebirges führt Dechen auf: Hornblende, schwarzen Glimmer, Magneteisen; selten Quarz, Augit; ferner Sphen, Hyacinth, Schwefelkies.

Auf Drusenräumen findet sich Kalkspath in kleinen Krystallen, Arragonit, Chabasit und Mesotyp, Manganschaum.

Es kommen auch fremdartige Gesteine in dem Trachyt vor, nämlich Grauwacke in an den Kanten abgerundeten Bruchstücken; der Trachyt ist an ihrem Rande zelliger, poröser und blasiger als sonst. Einzelne Stücke sind dem Hornstein oder Bandjaspis nicht unähnlich. In denselben finden sich kleine drusige Feldspathparthieen. Ferner Quarz, welcher viele Risse zeigt und nur selten demjenigen ähnlich ist, wie er sich im Thonschiefer und in der Grauwacke findet; aufserdem schieferig-krystallinische Gesteine. Den von Leonhard erwähnten Gneus hat Dechen nicht gesehen. Es sind schieferige, streifige Gemenge von weifsem und durchsichtigem, meist glasigem Feldspath, entweder mit schwarzer Hornblende oder mit schwarzem Glimmer. Ferner kommen vor Trachytbruchstücke im Trachyt; eine eigentliche Trachytbreccie ist nicht vorhanden. Dann finden sich darin Gänge von Opaljaspis (1), Bol, Ehrenbergit (2) und Trachytconglomerate. Trachyt des Siebengebirgs.

Neben den Trachyten kommen im Siebengebirge andere Gesteine vor, die schwer zu classificiren sind, und bei denen es zweifelhaft ist, ob sie Basalt oder Trachyt genannt werden sollen. Auch die Benennung Trachydolerit Abich's pafst nicht, und Dechen nennt sie deshalb einstweilen Dolerit. Sie haben in ihrem äufseren Ansehen viel Aehnlichkeit mit dem flaserigen hornblendereichen Trachyt. Ihre Grundmasse besteht aus einer feinkörnigen, blätterigen Feldspath-Varietät von grauer und dunkelgrauer Farbe, theils mit sehr vielen schwarzen Hornblendesäulen, die denen im Trachyt durchaus ähnlich sind, theils mit schwarzen Augitparthieen und Krystallen, wobei die Hornblende zurücktritt und verschwindet. Hierher gehört der Dolerit von der Löwenburg, der neben der Hornblende auch Olivin enthält und in Drusenräumen kleine Chabasitkrystalle einschliefst. Das Gestein wurde von G. Bischof und von Kjerulf untersucht. Sein spec. Gew. ist 2,945. Der Dolerit und Basalt.

(1) Vgl. oben S. 849. — (2) Vgl. oben S. 867.

Dolerit und Basalt des Siebengebirgs.

Glühverlust des in der Siedhitze getrockneten Pulvers beträgt 0,92; das Gestein enthält Spuren von Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Das Durchschnittsresultat von drei Analysen auf 100 reducirt ist :

SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO
55,68	13,68	14,48	7,11	3,93	1,89	3,23

Bei dem bedeutenden Gehalt dieses Gesteins an Hornblende ist das Eisen darin wahrscheinlich zum gröfsten Theil als Eisenoxydul enthalten, und bei dieser Annahme läfst sich das Gestein zusammengesetzt denken aus : 19,31 glasigem Feldspath, 33,94 Labrador, 45,30 Hornblende = 98,55. Die Annahme von 31,05 Oligoklas, 22,20 Labrador, 45,30 Hornblende = 98,55 erfüllt dieselben Bedingungen, wobei die Menge und Zusammensetzung der Hornblende unverändert angenommen wird.

Die Basalte des Siebengebirges wurden zum Theil schon früher untersucht (1) und wir können darum auf jene Analysen verweisen. Aufsergewöhnliche Gemengtheile derselben sind neben Olivin, Bronzit, Labrador (wohl auch Sanidin), Hornblende, Augit, Magneteisen, Magnetkies, Schwefelkies noch Hyacinth und Sapphir. Von Bruchstücken fremdartiger Gesteine schliefsen dieselben ein : Quarz, Grauwacke, Thonschiefer, Basaltjaspis, Trachyt, ein aus körnigem Quarz und Feldspath bestehendes granitartiges Gestein, ferner ein körniges Gemenge von Feldspath und Glimmer, wie dasselbe auch im Trachyt vorkommt. In Drusenräumen finden sich folgende Mineralien : Chalcedon, Opal, kleine Quarzkrystalle auf Sphärosiderit, Opaljaspis, Eisenchlorit (Delesse), Steinmark, Speckstein, Mesotyp, Analcim, Harmotom, Apophyllit, Chabasit, Stilbit, Sphärosiderit, Kalkspath, Arragonit. In den Drusenräumen folgen sich von Aufsen nach Innen : Chalcedon, Sphärosiderit und Kalkspath.

(1) Jahresber. f. 1849, 802. 807.

Das Trachytconglomerat wurde von G. Bischof (I) und von der Marck (II) analysirt, und zwar eine ganz gleichartige, dünngeschichtete, weiſse Abänderung aus den Ofenkuhlen, welche mit den in diesen Steinbrüchen zu technischen Zwecken verwendeten Bänken abwechselt und als Typus der Grundmasse des Trachytconglomerats betrachtet werden kann : Trachytconglomerat des Siebengebirgs.

	SiO_3	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	HO	Summe
I.	62,83	21,55	4,11	0,72	0,42	3,35	3,02	4,19	100,19
II.	66,39	17,74	4,97	0,53	0,47	3,05	1,94	4,89	99,98

Nach G. Bischof beträgt der in Salzsäure lösliche Theil 15,96, nach Schnabel 23,92, nach von der Marck, ausschliefslich des Wassers, 13,25 Theile. Schnabel fand 4,99 pC. Wasser und geringe Mengen von Chlor, Schwefelsäure und Phosphorsäure. Von der Marck fand 0,012 Chlor, 0,004 Schwefelsäure und eine Spur von Fluor. Wenn von einem Trachyte ausgegangen wird, der die Zusammensetzung desjenigen der Wolkenburg besitzt, und bei dem der Sauerstoffgehalt von RO : R_2O_3 : SiO_3 sich verhält wie 0,88 : 3 : 9,68, so würde bei I nur 5,66 pC. Kieselerde und 5,74 Natron auszuscheiden sein, um eine Masse von der Zusammensetzung des Trachytconglomerates zu liefern; da bei II verhältnifsmäfsig mehr Kieselsäure, als in dem Trachyte der Wolkenburg, vorhanden ist, so wäre eine Ausscheidung von Eisenoxyd und von einfachen Basen anzunehmen, um das Verhältnifs des Sauerstoffgehaltes in der Kieselsäure und in den Basen herzustellen, wie es die Analyse ergeben hat.

Der in Salzsäure zersetzbare Antheil, ebenso wie der nicht zersetzte (von II) ist von von der Marck besonders analysirt worden ; beide im wasserfreien Zustande und ohne Berücksichtigung von Chlor und Schwefelsäure haben folgende Resultate geliefert (*a* zersetzbarer Antheil, *b* unzersetzter Antheil) :

	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
a.	49,23	17,63	20,13	5,02	3,90	2,26	1,76	99,93
b.	71,80	18,75	3,77	0,12	0,17	3,29	2,07	99,97

Löfs und Lehm des Siebengebirgs.

Das Braunkohlengebirge ist von *Löfs* bedeckt. Es findet sich auf den Gebirgen noch aufserdem ein *Lehm*, der sich von dem ersteren dadurch unterscheidet, dafs er keinen oder nur wenig kohlens. Kalk enthält. Die von G. Bischof (1) untersuchte jetzige Ablagerung vom Schlamm im Bodensee ist dem Löfs sehr ähnlich. Folgendes sind einige Analysen des Löfs : *a* auf dem Wege von Oberdollendorf nach Heisterbach, von Kjerulf. *b* derselbe Löfs nach Abzug der kohlens. Verbindungen und des Glühverlustes. *c* auf der Strafse von Poppelsdorf nach Ippendorf, am Abhang des Kreuzberges, von A. Bischof. *d* derselbe nach Abzug der kohlens. Verbindungen und des Glühverlustes. *e* aus der grofsen Sandgrube an der Meckenheimer Strafse und der Baumschul-Allee, von G. Bischof. *f* derselbe nach Abzug der kohlens. Verbindungen und des Glühverlustes. Die Analyse eines Lehms, der unmittelbar unter dem Löfs an dem Wege zwischen Oberdollendorf und Heisterbach liegt, von Kjerulf, folgt unter *g* :

	CaO, CO_2	MgO,CO_2	Glüh-verl.	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
a.	20,16	4,21	1,37	58,97	9,97	4,25	0,02	0,04	1,11	0,84	100,94
b.	—	—	—	79,53	13,45	4,81 *)	0,02	0,06	1,50	1,14	100,11
c.	17,63	8,02	2,31	62,43	7,51	5,14	—	0,21	1,75		100,00
d.	—	—	—	81,04	9,75	6,67	—	0,27	2,27		100,00
e.	13,81	0,53	5,11	62,30	7,96	7,89	—	0,09	2,31 †)		100,00
f.	—	—	—	77,34	9,88	9,80	—	0,11	2,87		100,00
g.	—	—	1,89	78,61	15,26		—	0,91	3,33		100,00

*) Als Oxydul berechnet. — †) Aus dem Verlust bestimmt.

Eines Vorkommens von Psilomelan in den Klüften des Trachytconglomerats am Drachenfels im Siebengebirge erwähnt Hüne (2).

(1) Vgl. diesen Jahresber. S. 982. — (2) Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellsch. IV, 576.

Bunsen's Gesetz für vulkanische Gesteins-mischungen.

A. Streng (1) hat in Bunsen's Laboratorium und auf dessen Veranlassung durch Durchschnittsanalysen das von dem Letzteren (2) für Island und das armenische Hochland bewiesene Dasein von nur zwei vulkanischen Heerden, eines trachytischen und pyroxenischen, auch für die mineralogisch ebenfalls wandelbaren Gesteine der Faröer, von Irland, Schottland und Ungarn bestätigt, und gefunden, dafs die Mischlingsgesteine eine Durchschnittszusammensetzung haben, welche durch Rechnung nach der von Bunsen aufgestellten Formel zu finden ist (2). Die Gesteine der Faröer, petrographisch mit den analogen Gesteinen Islands sehr übereinstimmend, waren von der Insel Stromöe, wo ein dichtes jüngeres Trappgestein mit zeolithischen Mandelsteinen und palagonitischem Tuff wechselt. Der feste Trapp geht, wie in Island, ganz allmälig in einen von Zeolithdrusen erfüllten Mandelstein über, der sich nach unten hin durch ein thoniges und zerreibliches Gestein in palagonitischen Tuff verliert. A ist der unveränderte Trapp, der ganz mit der normalpyroxenischen Zusammensetzung (3) stimmt. B ein zeolithischer Mandelstein mit Drusenräumen, welche mit Chabasit angefüllt sind; derselbe hat eine pneumatolytische Entstehungsweise aus dem angrenzenden Palagonittuff. C ist ein rothbrauner, erdig-thoniger, zeolithischer Mandelstein, wo die Pneumatolyse weit fortgeschritten ist, und welcher ganz mit Zeolithen durchzogen ist. D ist ein veränderter palagonitischer Tuff, der durch die zersetzende Einwirkung des Wassers schon etwas thonig geworden ist. Die Vergleichung der Analysen C und D bei gleichem Thonerde- und Eisenoxydulgehalt ergiebt eine Abnahme in den am meisten alkalischen Oxyden und in der Kieselerde bei dem Tuffgestein, wie es die durch eine Wassereinwirkung bedingte Metamorphose fordert. Das Bindemittel des Tuffs zeigt schon viel gröfsere Annäherung an die normale Zusammensetzung des Palagonits, wie die Analyse E zeigt. — F und

(1) Beitrag zur Theorie der vulkanischen Gesteinsbildung, Breslau 1852. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 847. — (3) Daselbst, 847.

Bunsen's Gesetz für vulkanische Gesteinsmischungen.

G sind homogene, feinkörnige, grünlich-schwarze, basaltähnliche, aber olivinfreie Trappgesteine vom Giants Causeway und von der Fingalshöhle. Abgesehen von Fehlern in der Analyse und ungleicher Gesteinsmengung berechnet sich für F eine Mischung von 5,76 Theilen pyroxenischer mit 1 Theil trachytischer Masse; G dagegen stimmt vollständig mit der normalpyroxenischen Masse. H ist der von Beudant sogenannte granitische Trachyt von Srezawrica, bei dem in einer quantitativ geringen grobkörnigen feldspathigen Grundmasse sehr viel Feldspath und Hornblende eingestreut liegen; er besteht aus 1 Theil trachytischer und 2,19 pyroxenischer Masse. I ist ein Trachyt vom Berge Hrad bei Banow, feinkörnige, etwas poröse Grundmasse, mit wenigen durch die Loupe sichtbaren Feldspathblättchen und hier und da einzelnen Hornblendekrystallen. Beide Felsarten sind mit kohlens. Kalk durchzogen und brausen mit Säuren. Hier sind 1 Theil trachytischer mit 2,93 pyroxenischer Masse verschmolzen. K endlich ist ein röthlicher Trachyt von Wissegrad bei Gran; in ihm ist 1 Th. trachytischer Masse mit 1,38 pyroxenischer gemischt. *a, b, c, d, e, f, g, h, i, k* sind die auf 100 wasserfreie Substanz berechneten entsprechenden Zusammensetzungen.

	SiO_3	Al_2O_3	FeO	CaO	MgO	KO	NaO	HO	CO_2	Rückstand	Summe
A.	49,40	14,42	16,27	10,34	5,86	0,34	2,28	2,41	—	—	101,32
a.	49,95	31,03		10,45	5,92	0,34	2,31	—	—	—	100,00
B.	46,65	14,66	14,61	8,85	6,88	1,57	1,44	6,76	—	—	101,42
b.	49,27	30,92		9,36	7,27	1,65	1,53	—	—	—	100,00
C.	47,46	12,72	14,49	8,58	5,63	1,00	1,98	9,04	—	—	100,90
c.	51,66	29,61		9,35	6,13	1,09	2,16	—	—	—	100,00
D.	40,69	15,31	13,44	3,39	6,31	0,74	0,60	20,00	—	—	100,48
d.	50,56	35,73		4,21	7,84	0,92	0,74	—	—	—	100,00
E.	36,98	6,59	16,56 1)	3,71	8,32	0,19	0,97	17,28	—	15,40	100,00
F.	52,13	14,87	11,40 2)	10,56	6,46	0,69	2,60	1,19	—	—	100,22
f.	52,64	26,82		10,67	6,53	0,70	2,64	—	—	—	100,00
G.	47,80	14,80	13,08 3)	12,89	6,84	0,86	2,48	1,41	—	—	100,25
g.	48,37	28,29		13,04	6,92	0,87	2,51	—	—	—	100,00
H.	58,11	17,26	5,72	10,85	1,81	3,66	4,01	1,23	0,33	—	102,98
h.	57,29	22,64		10,70	1,78	3,64	3,95	—	—	—	100,00
I.	53,85	17,95	6,64	8,33	6,47	1,34	1,91	2,55	0,44	—	99,78
i.	55,63	25,72		8,60	6,68	1,39	1,98	—	—	—	100,00
K.	58,49	17,86	6,45	6,96	2,60	2,82	1,86	2,47	0,22	—	99,73
k.	60,27	25,08		7,16	2,68	2,90	1,91	—	—	—	100,00

1) Eisenoxyd. — 2) und 0,32 pC. Manganoxydul. — 3) und 0,09 Manganoxydul.

Einschlüsse in vulkanoïdischen Gesteinen.

J. Gutberlet (1) hat die von ihm aufgefundenen Einschlüsse in den vulkanoïdischen Gesteinen der Rhön und der Breitfirst (dem Gebirgsrücken, welcher Vogelsberg und Rhön verbindet und die Wasserscheide zwischen Main und Fulda bildet), nämlich von Glimmerschiefer, Gneus, Hornblendeschiefer, Granit, Syenit, wahrscheinlich auch Diabas, Hypersthenfels und Melaphyr, ferner Augitfels und dem Basalt fremde Augite, weiterhin die Einschlüsse von sedimentären Gebirgsarten, wie Rothliegendes, sowie die Einschlüsse vulkanoïdischer Gesteine selbst in anderen, zum Gegenstande interessanter Betrachtungen über das verschiedene Alter der vulkanoïdischen Gesteine, über die Lagerung der krystallinischen und krystallinisch-schieferigen Gebirgsarten in dem vielleicht schaligen Bau der Erde, und über die allgemeine Verbreitung krystallinisch-schieferiger und plutonischer Gesteine unter den übrigen Auflagerungen gemacht. Bei den vulkanoïdischen Gesteinen der Rhön selbst unterscheidet Gutberlet nach den Einschlüssen und der wechselseitigen Durchbrechung derselben 4 Durchbruchsperioden, nämlich : 1) Die Phonolithperiode oder Phonolith 1; 2) Die Periode des älteren Basaltes, des Basaltes 1 oder des Hornblendebasaltes; 3) Die Periode der trachytischen Bildungen, des trachytischen Phonoliths, des Phonoliths 2, welcher wahrscheinlich durch Oligoklas mit dem Andesin in eine Reihe tritt; 4) Die Periode des jüngeren Basaltes, des Basaltes 2. Gutberlet glaubt auch, dafs sich diese Durchbruchsperioden noch um einige Glieder vermehren lassen, indem man. nämlich der Gruppe des Basaltes 2 noch eine jüngere Basaltbildung, Basalt 2 a zuzählen könne, eine fünfte Gruppe aber durch den Dolerit (und Anamesit?), eine sechste durch die Nephelingesteine, und eine siebente, eben noch fortdauernde Periode durch die Leucitgesteine gebildet werde. — Die Sanidin-

(1) Einschlüsse in vulkanoïdischen Gesteinen, Fulda 1853. Vgl. auch Zeitschr. d. deutsch. geol. Gesellsch. IV, 520. 687.

Einschlüsse in vulkanoïdischen Gesteinen.

einschlüsse, die in dem Basalte 2 an vielen Orten vorkommen, hält Gutberlet nach ihrem localen Vorkommen und ihren an einigen Orten bemerkbaren Uebergängen für umgewandelte Phonolithbrocken, aus welchen die zu den Zeolithen gehörigen Substanzen durch ihre leichte Schmelzung aus den Zwischenräumen der Parallellamellen der sanidinischen Grundmasse abgesaigert und in den Basalttaig aufgelöst wurden, was auch durch die Thätigkeit des Wassers geschehen sein könne. Oft finden sich die Brocken noch unverändert an den zuerst abgekühlten Theilen des Basaltkörpers, während sie an anderen Theilen derselben Kuppe, wo länger eine höhere Temperatur herrschte, in glasigen Feldspath umgewandelt sind, oder gröfsere Einschlüsse sind auch unverändert geblieben, die kleineren Splitter nicht. Nie beobachtete Gutberlet, bei vielen Tausenden von Graniteinschlüssen, in diesen vulkanoïdischen Gesteinen einen Uebergang des Feldspaths, des Oligoklas oder des Albits, in einen dem glasigen Feldspath ähnlichen Zustand. Häufig finden sich in der Rhön auch gröfsere Olivineinschlüsse in dem Basalte, und zwar seit der zweiten der erwähnten Eruptionsperioden, an anderen Orten bekanntlich bis in die gegenwärtigen Leucitlaven, in den Aschenkegeln, den Auswürflingen und den vulkanischen Bomben der Krater, und Gutberlet hält dieselben ihrem Aeufseren nach für Bruchstücke eines im Inneren der Erde anstehenden Olivingesteins, das an der Erdoberfläche noch nicht beobachtet wurde, und das wegen seiner Schwerflüssigkeit dem Schmelzen durch den Basalt nicht unterworfen war. Es giebt indessen auch Olivine von gleichzeitiger Bildung mit dem Basalte, die sich durch ihre krystallinische Structur, äufsere Krystallbegrenzung und die regelmäfsigen Spaltdurchgänge von den vorigen unterscheiden.

Dolerit.

Heufser (1) hat in Rammelsberg's Laboratorium einen Dolerit vom Meifsner untersucht (2) und darin als

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 299; J. pr. Chem. LV, 487; Pharm. Centr. 1852, 393. — (2) Vgl. die Analyse eines Dolerits vom Meifsner von Bergemann im Jahresber. f. 1849, 807.

Mittel von zwei Analysen gefunden : 48,00 pC. Kieselerde, 16,28 Thonerde, 15,55 Eisenoxydul, 9,50 Kalkerde, 3,85 Magnesia, 2,01 Natron, 2,01 Kali, 2,80 Wasser und Verlust. Wenn man aus den Alkalien Labrador berechnet (47,60 pC.), so bleibt Augit übrig (49,60 pC.) Dolerit.

Metallisches Eisen im Basalte u. a. Gesteinen.

Andrews (1) fand, dafs unter dem Mikroscop die Bestandtheile des Basaltes und anderer Gebirgsarten sich leicht erkennen lassen. Der dichte Basalt enthält ein farbloses glasiges Mineral, Augit, Magneteisen, Schwefelkies. Ein zur Liasformation von Portrush gehöriger und dem Kieselschiefer ähnlicher verhärteter Thon besteht aus einer halbdurchsichtigen Masse von homogener Structur, die mit unzähligen mikroscopischen Würfeln von Schwefelkies dicht besetzt ist (von 0,001 bis 0,002 Zoll Seitenlänge des Krystalls). — Ferner entdeckte Andrews in diesem letzteren Gestein und in den Basalten metallisches Eisen. Er pulverte das Gestein in einem Porcellanmörser; die magnetischen Theile, meistens Magneteisen, wurden durch einen Magnet entfernt und unter dem Mikroscop mit einer sauren Lösung von schwefels. Kupferoxyd benetzt, welche auf das Magneteisen nicht verändernd wirkt, dagegen ein Kupferniederschlag die geringste Menge von metallischem Eisen sogleich anzeigt. Das Kupfer hat die Form von Schüppchen, die eine deutliche Ansicht von der Form des Eisens geben. Gewöhnlich haben sie viel weniger als 0,02 Zoll im Durchmesser. Die reichlichsten Anzeigen von metallischem Eisen fand Andrews bei einem grobkörnigen Basalte des Slievemish in der Grafschaft Antrim. Bisweilen erhielt er es auch bei dem Basalt von Giants Causeway. Auch in dem Trachyt der Auvergne fanden sich bestimmte Anzeigen von Eisen.

Geschichtete Gesteine. Ueber den Ursprung der Schichtung.

D. A. Wells (2) sucht nach einigen von ihm beim Auswaschen von feinem Thon auf einem Filter gemachten

(1) Chem. Gaz. 1852, 416; Ann. Ch. Pharm. LXXXV, 172; Pogg. Ann. LXXXVIII, 321; Sill. Am. J. [2] XV, 443. — (2) Sill. Am. J. [2] XIII, 13; Edinb. Phil. J. LIV, 291.

Ueber den Ursprung der Schichtung. Beobachtungen den Ursprung der Schichtung der Gesteine nicht allein, wie gewöhnlich angenommen wird, in einer Unterbrechung der Ablagerung und in einer Veränderung in der Art der abgelagerten Masse, sondern in der Tendenz einer der Durchsickerung von Wasser während längerer Zeit unterworfenen Masse, sich nach dem Grade ihrer Feinheit oder nach dem specifischen Gewicht ihrer Theilchen zu ordnen und dergestalt Schichten zu bilden, und weiterhin, wenn sie durch Wasser und spätere Austrocknung fest geworden ist, sich unabhängig von der Feinheit oder Qualität ihrer Bestandtheile in Schichten oder Blätter zu theilen. Beim Trocknen theilt sich dann die Masse gewöhnlich längs der Linien, die durch die Ordnung der Theilchen nach ihrer Natur oder Beschaffenheit gebildet wurden, was indessen keineswegs immer der Fall ist. – Bei der Annahme einer solchen Entstehungsweise der Schichtung könnten viele als verworfen oder aufgerichtet betrachtete Schichten noch in ihrer ursprünglichen Lage sein.

Ursache der Erhärtung des Korallenkalks. Horsford (1) liefs den aus zertrümmerten Korallen entstandenen Kalkstein von den Riffen von Florida untersuchen. Derjenige, welcher sich über dem Wasser, an den bei der Ebbe trocken gelassenen Theilen des Ufers in Krusten bildet, ist sehr dicht und klingt unter dem Hammer; der unter dem Wasser gebildete ist weicher, oolithisch und von geringerer Härte. *a* ist eine Analyse des ersteren von Homer, *b* eine desselben Gesteins von Mariner. Neben den angegebenen Bestandtheilen finden sich Natron und Spuren von Eisenoxyd und Magnesia. Die Korallen, durch deren Zertrümmerung dieser Kalkstein hauptsächlich sich bildet, wurden von Scoville untersucht. Es waren zwei Arten von Millepora, *c*, *d*, *e*, *f*, und eine Opuntia *g*, *h*. Die Unterschiede in den Analysen rühren von der ungleichen Menge organischer Stoffe in den Korallen her.

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 245.

Ursache der Erhärtung des Korallenkalks.

	a.	b.	c.	d.	e.	f.	g.	h.
Flüchtige Stoffe *)	43,99	45,51	—	—	—	—	—	—
Wasser . . .	2,17	3,44	3,67	3,30	4,52	—	5,59	5,92
Organ. Stoffe .	0,16	0,17	4,45	4,45	1,26	2,58	4,18	5,72
Kohlensäure	34,01 34,38	38,89 38,94	40,09	39,64	41,08	2,70	37,68	35,81
Kalkerde . .	51,17	53,12	47,71	47,98	46,35	46,80	51,81	51,36
Magnesia . .	—	—	—	—	6,23	5,90	—	—
Chlornatrium .	0,04	0,04	—	—	—	—	—	—
Kieselerde .	0,01	0,01	—	—	—	—	—	—
Schwefelsäure	—	—	0,0056	0,0056	—	—	—	—

*) Begreifen Wasser, organische Stoffe und Kohlensäure in sich, deren Menge durch einzelne Versuche bestimmt wurde; aber hier ergeben sich bedeutende Abweichungen.

Horsford erklärt das Festwerden dieses Gesteins durch die Gegenwart von sich zersetzenden thierischen Substanzen (wovon er in einer anderen Analyse des weichen Gesteins die Menge auf 20 pC. in den untersuchten Korallen angiebt), wodurch sich Schwefelwasserstoff bilde, der zu Schwefelsäure werde. Diese bilde mit dem kohlens. Kalk Gyps, wodurch Kohlensäure frei werde, welche sich mit einem unzersetzten Atom von kohlens. Kalk vereinige und es löslich mache. Eben so bilde sich Ammoniak, dieses zersetze den Gyps, es gebe schwefels. Ammoniak und lösliches Kalkhydrat. Auch bilde sich Kalkhydrat aus dem Sulphat des Meerwassers. Dieses Kalkhydrat verbinde sich mit gleichen Atomen kohlens. Kalk und bilde eine Verbindung, wie sie Fuchs im Cement nachgewiesen. Der durch die Kohlensäure in Auflösung gehaltene kohlens. Kalk schlage sich bei der Verdunstung nieder und mache das Gestein krystallinisch. Hierzu komme noch ferner die Beimischung von thierischen und vegetabilischen Stoffen, welche den Zwischenraum ausfüllen und die Cohäsion vermehren, und weiterhin die Bildung von Kohlensäure durch Zersetzung organischer Massen, wodurch der pulverige Kalk löslich wurde. Das submarine oolithische Gestein dagegen soll durch die Infiltration eines fein gepulverten kohlens. Kalkes und durch die Zuführung einer geringen Menge schleimiger thierischer Materie fest wer-

Ursache der Erhärtung des Korallenkalks.

den, indem diese wie das Kalkpulver die Berührungspunkte vermehre und die Cohäsion befördere.

J. D. Dana (1) bestreitet dagegen diese Ansichten und spricht sich dahin aus, dafs der Korallensand längs der Küsten und unter dem Meere dadurch erhärte, dafs der im Meerwasser in Lösung enthaltene kohlens. Kalk oder der durch die Gischt und das Regenwasser in Auflösung gekommene bei der Verdunstung zwischen dem Kalksande am Strande und zwischen den Dünen wieder abgesetzt werde. In dem Stillen Meere lasse sich der von Horsford für das westindische Gestein aufgestellte Unterschied zwischen dem an der Luft festgewordenen und dem weicheren submarinen Korallensand nicht nachweisen, indem sich Krusten nur an einzelnen Stellen, hauptsächlich in Vertiefungen bilden, und der submarine Korallenkalk weit härter und dichter als der über dem Meere sei. Weiter behauptet Dana, dafs der Korallensand durchaus nicht die von Horsford angegebenen 20 pC. organischer Materie enthalte, und dafs $1/5$ des Gewichts selbst ein grofses Verhältnifs für lebende Korallen sei. Aber 20 pC. organische Masse enthalten nur 0,3 pC. ihres Gewichts an Schwefel und mit dem Schwefel des Gypses nach Horsford's eigenen Bestimmungen nur 0,4 pC., nicht 2,05, wie derselbe durch einen Irrthum angegeben. Die von Horsford angenommenen Umsetzungen seien aber nicht möglich, selbst wenn noch mehr Schwefel vorhanden sei. In Horsford's Analysen (*a*, *b*) sei ein Widerspruch zwischen der durch Glühen erhaltenen Summe der flüchtigen Bestandtheile und der aus den Einzelbestimmungen folgenden, und nach Abzug des Wassers und der organischen Masse bleiben immer noch 41,66 und 41,60 pC. für die Kohlensäure, also vollständig hinreichend, um ein neutrales Carbonat zu bilden, und somit sei die Gegenwart eines Kalkhydrats nicht bewiesen. Dana fragt ferner, ob organische Substanzen nicht Schwe-

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 410 (vgl. auch XIV, 88, Anmerkung).

felwasserstoffammoniak, statt reinen Schwefelwasserstoff bei der Zersetzung abgeben würden? Aber diefs selbst angenommen, würde sich der letztere in Schwefelsäure verwandeln? Und würde in diesem Falle sich freies Ammoniak aus thierischer Materie bilden, welche die Elemente von Kohlensäure und Schwefelwasserstoff enthält? Aber auch wenn Ammoniak sich bilde, würde dieses Kalkhydrat aus der Lösung des Sulphats niederschlagen? Es ist diefs gegen alle chemische Erfahrung. Ferner wenn einmal zweifach-kohlens. Kalk gebildet wird und dann Kalkhydrat zur Cementation, würde dann nicht das Hydrat das Bicarbonat wieder in Carbonat verwandeln?

Ursache der Erhärtung des Korallenkalks.

Zerlegung des Gypses des Meerwassers durch die Korallen.

Horsford (1) glaubt, dafs die Korallen ihren kohlens. Kalk aus dem Gyps des Meerwassers durch Austausch mit dem von dem Thiere ausgehauchten kohlens. Ammoniak bilden, und stützt diese Behauptung hauptsächlich darauf, dafs Bibra (2) in seinen Analysen des Meerwassers aus verschiedenen Tiefen keinen kohlens. Kalk in demselben fand, während derselbe von Marcet (3), Jackson (4) und Davy (5) allerdings angegeben wird. Dana (6) hält defshalb diese Zersetzung nicht für erwiesen, und auch darum, weil noch Niemand kohlens. Ammoniak in den kalkabsondernden Geweben gefunden habe, und die Excretionen keinen Einflufs auf die Secretionen ausüben können.

Kreideähnlicher Absatz in den Lagunen der Korallenriffe.

Schon Darwin (7) machte auf das Vorkommen eines kreideähnlichen Kalkschlamms in den Lagunen mancher Korallenriffe aufmerksam. Dana (8) machte ähnliche Beobachtungen; indessen erhärtet dieser Schlamm meist zu einem dichten Kalkstein, und es ist noch nicht klar, warum er in manchen Fällen kreideartig bleibt. Dana fand eine

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 251. — (2) Jahresber. f. 1850, 620. — (3) Ann. of Philosophy, April 1823, 261. — (4) Sill. Am. J. [2] V, 47. — (5) Jahresber. f. 1849, 611. 791. — (6) Sill. Am. J. [2] XIV, 416. — (7) The structure and distribution of Coral Reefs, 14; vgl. auch daselbst das Vorkommen eines kreideähnlichen Schlammes auf den Bermuden. — (8) Sill. Am. J. [2] XIV, 79.

Kreideähnlicher Absatz in den Lagunen der Korallenriffe.

bedeutende Schicht einer von der weifsen Kreide nicht unterscheidbaren Masse in dem gehobenem Riff von Oahu, die nach B. Silliman d. j. folgende Zusammensetzung ergab : 92,800 pC. kohlens. Kalk, 2,385 kohlens. Magnesia, 0,250 Thonerde, 0,543 Eisenoxydul, 0,750 Kieselerde, 2,113 Phosphorsäure und Fluor, 1,148 Wasser und Verlust. Vielleicht war hier in der Nähe eine heifse Quelle, die den Kalk weniger leicht auflöste und dadurch seine geringere Härte und erdige Beschaffenheit hervorbrachte. Die Masse enthielt übrigens weder Infusorien, Polythalamien noch sonstige organische Reste.

Korallenkalk.

B. Silliman (1) fand in einem dichten Korallenkalk von der gehobenen Insel Matea 38,07 pC. kohlens. Magnesia und 61,93 pC. kohlens. Kalk (die erste direct, der letztere aus dem Verlust bestimmt). Das Gestein hatte die Härte = 4,25, splitterigen Bruch und ein spec. Gew. von 2,690. Ein anderes Stück von derselben Insel von mehr fragmentärer Beschaffenheit, mit einem spec. Gew. von 2,646, gab 5,29 pC. kohlens. Magnesia. Korallenschlamm und Korallensand haben in Bezug auf die Magnesia dieselbe Zusammensetzung wie die Korallen (2). Der Korallensand von der Meerenge von Balabac ergab 98,26 pC. kohlens. Kalk, 1,38 kohlens. Magnesia, 0,24 Thonerde, nebst Spuren von Phosphorsäure und Kieselerde.

Krystallinischer Kalkstein.

Der beste Carrarische Marmor ergab bei einer im Laboratorium von Fresenius ausgeführten Analyse von M. Kaeppel (3) 0,1558 pC. Quarzsand, 0,0825 Eisenoxyd, Manganoxydul und Thonerde, 98,7654 kohlens. Kalk, 0,9002 kohlens. Magnesia, 0,0059 Kieselerde mit Spuren von Phosphorsäure und Verlust.

Körniger Kalkstein.

Der körnige, häufig spathige, gar nicht oder nur höchst undeutlich geschichtete, versteinerungslose Kalkstein am Kaiserstuhl im Breisgau, der seither allgemein als ein durch

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 82. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 865. — (3) J. pr. Chem. LVII, 324.

Hitze umgewandeltes Gestein (Hauptrogenstein des mittleren Jura, der im Breisgau sehr versteinerungsreich ist) betrachtet wurde, ist nach L. Fromherz (1) ausschliefslich im Wasser gebildet, wobei ihm aus den benachbarten vulkanischen Gesteinen gewisse Bestandtheile seiner Mineralien auf nassem Wege zugeführt wurden, und die vulkanische Einwirkung sich nur auf spätere Hebungen und Dislocationen beschränkte. Die metamorphische Entstehungsweise verlangt einen Druck, der nicht vorhanden war, weder durch aufliegende Gesteine, noch durch eine etwaige Wasserbedeckung in der Diluvialzeit, in welcher der Durchbruch des Kaiserstuhls stattfand, und für die keine Gründe sprechen. Die in dem Kalkstein sich findenden Mineralien sind Magnesiaglimmer und Magneteisen, die sich auf nassem Wege erzeugen können. Will man die Entstehung dieser Mineralien durch eindringende Dämpfe von Chlor- oder Fluormetallen erklären, z. B. die Entstehung des Magneteisens durch Einwirkung von Chloreisen auf kohlens. Kalk, so ist nicht zu begreifen, warum dann sich kein Spatheisenstein gebildet hat; und wenn das neu entstandene Chlorcalcium durch Wasser aus dem Gestein entfernt wurde, warum der körnige Kalk nicht porös geworden ist. Nimmt man an, der Kalk habe vor seiner Umwandlung eisenschüssigen Thon und etwa magnesiahaltigen Mergel, und der Thon habe eine hinreichende Menge Kali zur Glimmerbildung enthalten, so befanden sich deren Bestandtheile in unmittelbarer Berührung mit kohlens. Kalk, die Kieselerde würde sich mit dem letzteren zu kiesels. Kalk verbunden haben. Aber Kalksilicate fehlen gänzlich in dem Kalkstein des Kaiserstuhls. Dagegen spricht für die neptunische Bildung die Lage des Kalks in einem abgeschlossenen Kessel, in welchen sich wohl vulkanische Quellen ergossen, aus welchen bei rascher Verdunstung und bei der

Körniger Kalkstein.

(1) Jahrb. Miner. 1852, 446; Beiträge zur mineralogischen und geognostischen Kenntnifs von Baden, Stuttgart 1853, 1. Heft, 98.

Körniger Kalkstein.

ursprünglich hohen Temperatur der Quellen sich der Kalk krystallinisch abschied. Der kohlens. Kalk rührt von den labrador- und augitreichen Doleriten der benachbarten Berge, in denen auch die Bestandtheile des Glimmers und Magneteisens vorhanden sind. Waren gewisse Mengen dieser Bestandtheile in den vulkanischen Quellen als kohlens. und kiesels. Salze gelöst, so zersetzten sich beim Verdunsten der Lösung diese Salze wechselseitig. Die isolirte Lage des Kalksteins mitten im Thale, die Durchsetzung desselben mit Gängen von Trachyt und Dolerit, die Gegenwart von Reibungsflächen, deuten auf später stattgehabte vulkanische Beimengungen am Kaiserstuhl.

Th. Scheerer (1) beschreibt ausführlich die durch den Granit in den Kalksteinen und der Schieferformation des südlichen Norwegens hervorgerufenen Umwandlungen. An einigen Orten kommen dünne Einlagerungen eines meistens zu Knollen zusammengezogenen dichten Kalksteins im Thonschiefer vor. Fremde Mineralien sind als Contactproducte, mit Ausnahme von etwas Schwefelkies und Kalkspath, bei dem Zusammenziehen des Kalkes in dem ursprünglich mit ihm abgelagerten Thonschiefer hierbei nicht gebildet worden. In der Nähe des Granits dagegen wird der dichte Kalkstein zu einem krystallinischen weifsen Marmor, der noch erkennbare Versteinerungen führt, und der Thonschiefer ist zu einer fast reinen Kieselkalkmasse, ist härter und compacter geworden. An den Contactflächen findet sich Granat; Thonschieferlagen sind oft gänzlich in Granatmasse umgewandelt. Wo die Einwirkung nur schwach mit kohlens. Kalk imprägnirten Thonschiefer getroffen hat, findet sich nächst dem Granit eine allochroitische Schicht mit viel Granat, dann kommt ein harter veränderter Thonschiefer, dann eine Schicht mit Granat, dann ein harter Thonschiefer, der in gewöhnlichen Thon-

(1) Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellsch. IV, 81; Jahrb. Miner. 1852, 871.

Körniger Kalkstein.

schiefer übergeht. Die granatführenden Schichten sind offenbar früher kalkreiche, die anderen kalkarme Thonschieferschichten gewesen. Die letzteren werden oft sehr gneusähnlich, obgleich zwischen parallelen Quarzschnüren nur Granat, kein Feldspath liegt. Mit dem Granat findet sich Magneteisen, Schwefelkies, Kupferkies, Wismuthglanz, Bleiglanz, Eisenglanz, Glanzkobalt, Flufsspath, an anderen Orten auch Vesuvian, Helvin und Skapolith. Nirgends in dem Thonschiefer, wo der Kalkgehalt zur Granatbildung Veranlassung gegeben hat, zeigt sich Glimmer, der nur da auftritt, wo der Thonschiefer sehr kalkarm war. Wo Gneus vorkommt, der ebenfalls zum Theil als Umwandlungsproduct erscheint, findet sich an seinen Contactflächen mit dem Kalkstein als Saum desselben Granat und Vesuvian; ferner Skapolith, Augit, Chondrodit, Spinell, Feldspath, Glimmer, Sphen, Magneteisen, Magnetkies und Molybdänglanz. Wo Hornblende Gemengtheil des Gneuses ist, ist sie in Augit umgewandelt. — Die Bestandtheile der Mineralien waren in der Kalk-Thonschiefermasse theils schon ursprünglich vorhanden, theils sind sie hinzugekommen. Zu den letzteren gehören besonders Fluor, und mehrere Schwefelmetalle. Wärme war nach Scheerer zu diesen Processen jedenfalls nöthig, und aufserdem hat das Wasser eine Rolle gespielt.

B. Cotta (1) glaubt, mit Bezug auf die vorstehende Mittheilung und die bereits angeführten Untersuchungen von Delesse (2), dafs der Kalkstein in manchen Fällen auch oft durch Wärme erweicht, zwischen die einschliefsenden Gesteine eingeprefst worden sei, in denselben Gänge u. s. w. gebildet habe, also durch Umschmelzung der Form nach eruptiv geworden sei. Cotta hat schon früher diese Ansicht für die körnigen Kalksteine von Miltitz, Schwarzenberg, Striegisthal und Auerbach an der Bergstrafse

(1) Zeitschr. d. deutsch. geolog. Gesellsch. IV, 47. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1851, 870.

Körniger Kalkstein. geltend gemacht. Er giebt ferner noch einige Nachweisungen über das Vorkommen von körnigem Kalkstein in krystallinischen Schiefern, deren Bildung ebenfalls mit dem Auftreten einer Menge von Mineralien verbunden gewesen ist.

Zechstein. H. B. Geinitz (1) hat gezeigt, dafs der Zechstein der Wetterau in seiner oberen Abtheilung (bituminöser Kalk, Zechsteindolomit) dolomitisch oder an Magnesia reich, dafs aber in der unteren Abtheilung (Zechstein, Kupferschiefer) der Kalk frei oder fast frei von Magnesia ist. Die untersuchten Gesteine waren von Rückingen, Niederrodenbach und Haingründau, für die süddeutsche Zechsteinbildung bekannten Orten. Geinitz hatte dasselbe Verhältnifs schon früher für den Zechstein von anderen Orten Deutschlands nachgewiesen (2).

Kalkstein und Dolomit. Die hauptsächlichsten Kalksteine Württembergs, den von Kurr bestimmten Fundorten entnommen, wurden in Fehling's Laboratorium von A. Faifst (3) untersucht. Die Resultate dieser Analysen sind in Tab. B zusammengestellt. Es wurden gewöhnlich mehrere Pfunde des Gesteins zerstofsen, um die mittlere Zusammensetzung zu erhalten. Die Analyse wurde auf die gewöhnliche Art vorgenommen. Zur Bestimmung der Alkalien wurden je 100 Grm. längere Zeit und wiederholt mit Wasser erhitzt, die Lösung durch Abdampfen concentrirt, hierauf mit Kohlensäure im Ueberschufs zusammengebracht, und der zweifach-kohlens. Kalk und Magnesia durch Abdampfen als einfach-kohlens. Salze abgeschieden. Aus der Lösung der trockenen Masse wurde das Kali durch Platinchlorid, Weinsäure u. s. w. nachgewiesen. Hierbei fand sich auch Phosphorsäure (4). Unter den untersuchten Gesteinen nehmen die thonigen Dolomite des Muschelkalks, dann die thonigen Zwischenschichten zwischen den Bänken des Hauptmu-

(1) Jahresber. der Wetterauischen Gesellsch. f. die gesammte Naturkunde 1851, 196. — (2) Versteinerungen des deutschen Zechsteingebirges 1840, 2. — (3) Württembergische naturwissenschaftliche Jahreshefte, VII (1851), 95. — (4) Vgl. Jahresber. f. 1849, 816.

O	13.	14.	15.	16.	17.	18.
Spec.	—	2,705	—	2,703	—	—
Thon	5,97 g	3,60	3,64	3,18	3,64	5,08
Thone	5,19	0,37	0,28	0,39	0,40	3,61
Eiseno	3,81					
Kohlen	42,74 h	91,96	91,70	94,58	95,14	56,83
Kohlen	12,88 i	2,38	3,22	1,55	1,08	34,54
Wasse	0,91 k	—	—	—	—	—
Kohlen	2,85 l	— f	— f	— m	— m	0,31
Kiesele	22,44	—	—	—	—	—
	96,79	98,31	98,84	99,70	100,26	100,87

and. h Kalkerde. i Magnesia. k Verlust beim Glühen,
SO_3

O	31.	32.	33.	34.	35.	36.
Thon.	15,90	13,76	30,99	68,87	30,57	12,58
Thone	0,50	15,09	8,88	0,74	4,43	1,45
Eiseno				8,86		
Kohlen	45,31	34,72 h	32,91	9,51	36,60	49,25
Kohlen	33,84	8,48 i	13,22	2,17	17,18	21,76
Wasse	—	—	—	—	—	—
Kohlen	—	0,50	0,11	0,07	0,07	0,096
Sand	—	—	—	1,68	—	—
Kiesel	—	11,37	0,84	1,38	0,85	0,21
	95,55	83,93	86,95	93,28	88,70	85,34

n

O	49.	50.	51.	52.	53.	54.
Thon	76,05 r	8,64	—	9,01	—	25,80
Kiesel	0,82	—	11,71	—	13,11	0,34
Eiseno	5,10	1,72	6,30	1,66	5,56	1,58 a
Thone	3,11		3,98		5,26	1,53
Kohlen	6,77	87,07	63,58 h	84,76	65,59 h	45,36
Kohlen	0,75	1,79	0,89 i	2,08	1,23 i	0,67
Kohlen	—	— d	0,93	— d	0,84	— t
Sand	—	—	—	—	— s	—
	92,60	99,22	87,39	97,45	91,59	100,00

p 9,18 kohlens. Kalk. w 41,13 Kalk und 21,61 kohlens. Kalk.
verlust von Mg u. Cl.
Das K

65.	66.	67.	68.	69.	70.	71.	72.
—	—	—	—	—	—	—	—
22,37	23,42	22,42	25,10	19,12	40,51	12,78	4,76
3,34	1,09	1,23	1,92	2,40	6,06	8,58	5,04
	2,34	2,46	0,72	2,14	3,71	9,21	8,86
65,80	66,05	70,35	68,48	69,98	44,42	51,78 h	40,38 h
3,59	3,30	1,04	0,98	2,13	2,08	0,58 i	1,00 i
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—
— d	— d	—	— f	— f	— f	0,79 a	0,74 a
—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	12,44	24,67
—	—	—	—	—	—	—	—
95,10	96,20	97,50	97,20	95,77	96,78	96,16	85,45

83.	84.	85.	86.	87.	88.	89.	90.
5,98	12,09	11,05	3,86	9,97	9,05	3,18	24,78
5,50	2,09	3,17	7,27	13,41	22,03	6,69	8,74
3,94			7,55	7,46		6,41	3,38
51,10 x	77,17	80,44	47,24 h	40,41 h	41,81 h	60,43 h	53,87
0,49 i	3,10	3,41	4,00 i	2,38 i	0,78 i	— y	4,73
0,92	—	—	0,82	0,39	0,37	0,73	—
13,86	—	—	21,27	13,66	19,21	22,21	—
14,00	— d	— d	— s	—	—	—	—
95,79	94,45	98,07	92,01	87,68	94,31	99,65	95,50

rgel aus der Jurensisschicht von Metzingen. 51. Derselbe Stein gebrannt. 52. Kalk-
las (Jurensisschicht) von Kirchheim. 53. Derselbe gebrannt. 54. Liasschiefer aus der
Boll, wie er zu Tischplatten dient. 55. Blättriger, sehr weicher und thoniger Posi-
56. Thoniger Liaskalk (Amaltheenthon). 57. Derselbe, stark gebrannt, hydraulisch.
ebrannt. 59. Amaltheenthon von Jesingen bei Kirchheim. 60. Oberer Posidonien-
. Thoniger Kalkstein (Amaltheenschicht) von Balingen. — Aus der Juraformation.
cher Jurakalk (Coralrag) von Arnegg bei Ulm. 63. 64. Thoniger Jurakalk aus den
Blaubeuren (Kimmeridgethon). 65 66. Thoniger, aschgrauer, oberster Jurakalk von
blicher, oberster Kalkstein von Ulm. 68. Jurakalk von Hundersingen, obere Schichte.
Münsingen, an der Steige gegen Seeburg (Krebscheerenplatten). 70. Oberer Jurakalk
erste Schicht. 71. Gebrannter und gemahlener hydraulischer Kalk von Ulm (Kim-
er hydraulischer Kalk von Blaubeuren, schlecht aufbewahrt, löst sich unter Aufbrausen
alk von Unterkochen. 74. Thoniger Jurakalk von Unterkochen. 75. Kalkmergel aus
ra, unter dem Spongitenkalk von Küttingen bei Arau, dient als hydraulischer Kalk.
Untere Schichte des Jurakalks (Impressa-Thon) vom Niveau des Bahnhofs in Geis-
urakalk. Mittlerer Jurakalk von der Geifslinger Steige. 78. Oberer Impressa-Thon,
s vor der Stadt. 79. Thoniger Jurakalk, Geifslinger Steige, III. Loos, oberhalb der
Geifslinger Steige, über der Spongitenbank, III. Loos. 81. Juramergel. Geifslinger
giteulager IV. Loos. 82. Gebrannter Kalk (Kimmeridge) von Schelklingen. 83. Ge-
Kalk (Kimmeridge) von Haynigen. — Englische, Hamburger u. s. w. hydrau-
- und Kalke. 84. 85. Blaugrauer thoniger Kalkstein (blue lias). 86. Der vorige
ahlen, hat durch den Transport gelitten. 87. Roman Cement von Hamburg, gemahlen.
88. Roman-Cement aus England, gleicht dem vorigen. 89. Portland-Cement aus Eng-
kstein, der zur Fabrikation des Roman-Cement verwendet wird.

schelkalkes und die Thonmergel der Keuper- und Juraformationen den meisten Antheil an der Bildung des Ackerbodens und liefern einen sehr fruchtbaren Boden. Die Keupermergel werden häufig zu Verbesserung sandiger Bodenarten und zur Düngung der Weinberge benutzt. Nr. 13, 14, 16 sind durch Erfahrung als gute Luftmörtel erwiesen, als hydraulische Mörtel haben sich bewährt Nr. 20, 21, 32, 44, 56, 57, 63, 65, 67, 68, 71, 72, 82, 83. Kalkstein und Dolomit.

Folgendes sind Analysen von Kalksteinen und Dolomiten aus Oestreich, nördlich der Donau, theils dem Glimmerschiefer, theils dem Gneus eingelagert, von Lipold gesammelt, welche in dem Laboratorium der geolog. Reichsanstalt zu Wien ausgeführt wurden (1) :

Localität	In Salzsäure unlösl. Rückstand	Kohlens. Kalk	Kohlens. Magnesia	Eisenoxyd und Thonerde	Beschaffenheit	Analysirt von
1. Niederreith	4,6	93,0	Spur	1,0	Dunkelgrau, feinkörnig	Hauer
2. Jauerling	1,4	89,8	5,4	3,0	Weifs, grobkörnig	Pollak
3. Schwellenbach	0,6	87,3	3,2	6,6	Hellgrau, weifs	Pollak
4. Heufurth	11,3	83,3	2,3	1,5	Grau, ziemlich feinkörnig	Hauer
5. „	12,0	77,0	7,0	3,0	Dunkelgrau, schieferig	Pollak
6. Drosendorf	19,1	75,0	4,4	2,3	Blaugrau, feinkörnig	Mrázek
7. Spitz	22,2	74,4	Spur	2,1	Grau	Pollak
8. „	24,2	72,7	Spur	1,3	Weifsgrau	Pollak
9. Hardegg	23,6	73,6	0,5	1,0	Weifs, ziemlich grobkörnig, zerbröckelnd	Hauer
10. Luden	0,9	55,3	44,0	2,9	Weifs, grobkörnig	Mrázek
11. Altenreuth bei Drosendorf	6,7	51,4	39,1	1,5	—	Hauer

F. Pfaff hat seine bereits im Jahresber. für 1851, 867 erwähnten Untersuchungen über die Bildungsweise der fränkischen Dolomite fortgesetzt und seine dort ausgesprochenen Ansichten weiter bestätigt (2). Er untersuchte zu diesem Ende die Gesteine eines vollkommen isolirten Berges, des Walpurgisberges. 1 bis 8 sind von der Westseite dieses Berges, 9 bis 13 von der Ostseite : Dolomit.

(1) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 3, 42; Nr. 1, 163. — (2) Pogg. Ann. LXXXVII, 600.

Dolomit.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.
In Salzs. unlösl. Bestandtheile *)	2,04	1,87	17,15	0,75	4,38	2,36	7,58	5,48	1,77	1,07	5,11	0,47	4,87
Kohlens. Kalk	57,23	62,55	79,16	57,37	91,00	95,06	91,11	80,25	68,35	56,82	93,26	60,28	92,74
„ Magnesia	39,00	35,37	2,03	39,78	4,11	1,71	1,31	14,12	39,78	42,00	1,02	38,99	3,17
Summe	98,27	99,79	98,34	99,90	99,49	99,18	100,00	99,85	99,90	99,89	99,33	99,74	99,78

*) Bisweilen findet sich ein bedeutender Gehalt an organischen Stoffen; einmal erlitt der in Salzsäure unlösliche, bei 100° getrocknete Rückstand durch Glühen einen Verlust von 27 pC.

Es ergiebt sich aus diesen Analysen die grofse Mannigfaltigkeit des Grades der Umwandlung. An der Südseite ist der Kalkstein ganz bis auf die Sandsteine des braunen Jura dolomitisirt, und die die Umwandlung bewirkenden Gewässer haben auch in dem letzteren Spuren zurückgelassen. Derselbe bestand nämlich in einem von der Westseite entnommenen Stück aus 73 Quarzsand mit etwas Thon, 4,81 Eisenoxydhydrat, 19,11 kohlens. Kalk, 1,58 kohlens. Magnesia. An anderen Orten enthält er keine Magnesia; diese ist also hinzugekommen und hat denselben Ursprung wie die des Dolomits. Gegen die Annahme, dafs die obersten Schichten des Sandsteins aus dem Jurameere Magnesia aufgenommen haben, spreche das verschiedene Verhältnifs des Magnesiacarbonats zum Kalkcarbonat, indem die unveränderten Kalkschichten des weifsen Jura das Verhältnifs von 1 : 91, höchstens von 1 : 46 zeigen, in dem braunen Sandstein aber wie 1 : 12. Pfaff glaubt auch nicht, dafs die kohlens. Magnesia durch atmosphärische, den Dolomit durchdringende Wasser in den Sandstein eingeführt sei, da sich bei der späteren Abscheidung der mit dem kohlens. Kalk aufgelösten kohlens. Magnesia die letztere erst in den tieferen Schichten finden würde, was nicht der Fall ist. Am Fufs des Berges befindet sich ein jugendlicher Süfswasserkalk, der seinen Kalk offenbar von den Dolomiten erhielt und folgende Zusammensetzung hat : 0,91 Thon u. s. w., 96,60 kohlens. Kalk, 2,44 kohlens. Magnesia. In diesem ist das Verhältnifs der beiden letzteren wie 39,6 : 1, also ebenfalls verschieden vom Sandstein, wo es wie 12 : 1 ist.

J. Roth (1) analysirte einige dolomitische Kalksteine. Dolomit.

a. Sogenannter Auswürfling vom Rio della Quaglia von der Somma. Weifs, feinkörnig, zuckerähnlich, mürbe. Spec. Gewicht des Pulvers bei 22° = 2,720. In Stücken bei mittlerer Temperatur mit Salzsäure übergossen, hinterläfst derselbe rundliche, aus Rhomboëdern zusammengesetzte Massen, die sich nur nach längerer Zeit in erneuerter Salzsäure, aber leicht in der Wärme lösen. Mit verdünnter Essigsäure bei 16 bis 20° behandelt giebt er eine Lösung von 58,94 pC. CaO, CO_2 und 41,06 pC. MgO, CO_2 und einen Rückstand, der aus 54,79 pC. CaO, CO_2 und 45,21 pC. MgO, CO_2 besteht. Das bei 100° getrocknete Pulver besteht in Procenten aus 1,74 Wasser, 57,68 kohlens. Kalk, 42,40 kohlens. Magnesia. Aufserdem finden sich Spuren von Kieselerde, Thonerde, Eisen, Chlor. Nach der Analyse besteht dieser Dolomit aus : 9 CaO, CO_2 + 8 MgO, CO_2 = 57,25 pC. CaO, CO_2 + 42,75 pC. MgO, CO_2, und die Zersetzung mit Essigsäure zeigt, dafs man ihn als Gemenge betrachten kann aus 4 (CaO, CO_2 + MgO, CO_2) + (5 CaO, CO_2 + 4 MgO, CO_2), aus 46,82 pC. Dolomit und 53,18 pC. dolomitischem Kalke.

b. Dolomitischer Kalkstein von der Punta della coglione an der Somma. Weifs, krystallinisch-grobblättrig, fest, mit einzelnen runden Poren; spec. Gew. des Pulvers bei 20° = 2,669. Verhält sich gegen die Salzsäure wie der vorige. Das bei 100° getrocknete Pulver ergiebt folgende mittlere Zusammensetzung : 1,66 Wasser, 38,17 Kalkerde, 26,19 Magnesia, 33,80 Kohlensäure. Aufserdem finden sich Spuren von Eisen, Chlor und Phosphorsäure. Der Sauerstoffgehalt der Kohlensäure verhält sich zu dem des Kalkes wie 10 : 9, und es ist dieses Gestein wohl anzusehen als ein Gemenge von wenig Dolomit mit einer Verbindung aus gleichen Atomen Kalk und Magnesia, die nur halb mit

(1) Zeitschr. der deutsch. geolog. Gesellsch. IV, 565; J. pr. Chem. LVIII, 82; Pharm. Centr. 1853, 857.

Dolomit. Kohlensäure gesättigt sind. Annähernd ist die Zusammensetzung ($CaO, CO_2 + MgO, CO_2$) + ($8 CaO + 8 MgO + 8 CO_2$), wofür die Rechnung ergiebt: 33,74 pC. Kohlensäure, 27,61 Magnesia, 38,65 Kalkerde. Diese Zusammensetzung entspricht der eines Dolomits, welcher vielleicht durch erhitzte Wasserdämpfe den gröfsten Theil seiner Kohlensäure verloren hat, analog dem halbgebrannten Kalke $2 CaO, CO_2$.

c. Kluftgestein aus dem Gypse des Schildsteins bei Lüneburg. Grau, bituminös, dicht, zähe, schimmernd durch eingesprengte feine krystallinische Pünktchen; hier und da mit kleinen Höhlungen mit kleinen Bitterspath- (Kalkspath?-) Krystallen. Die Lösung in verdünnter Essigsäure enthielt 45,68 pC. kohlens. Kalkerde, 1,62 kohlens. Magnesia. Der ungelöste Rückstand ergab bei der Behandlung mit Salzsäure in der Wärme nach Procenten 20,07 Thon, 8,89 Thonerde und Eisenoxyd, 13,05 kohlens. Kalkerde, 7,06 kohlens. Magnesia, 0,39 Gyps. Der Verlust von 3,24 pC. rührt vom Bitumen und daher, dafs nach dem Trocknen bei 100° im Thone noch Wasser zurückbleibt und ein Theil des Eisens wohl als Carbonat vorhanden ist. Bei einer zweiten Analyse ergab die Lösung in Essigsäure 44,84 pC. kohlens. Kalkerde und 2,00 kohlens. Magnesia. Im Rückstande waren 21,56 pC. Thon, Thonerde und Eisenoxyd, 18,72 kohlens. Kalkerde und 9,67 kohlens. Magnesia, also auf 65,94 pC. kohlens. Kalkerde 34,06 kohlens. Magnesia, ein Verhältnifs, das ohne Berücksichtigung des Eisens $3 CaO, CO_2 + 2 MgO, CO_2$ entspricht.

d. Stinkstein von Segeberg, am Nordwestabhang des Kalkberges über dem Gypse anstehend. Schwärzlichgrau, dicht, stark schimmernd, sehr bituminös. Verdünnte Essigsäure gab nach Procenten in mittlerer Temperatur eine Lösung von 36,36 kohlens. Kalk und 5,21 kohlens. Magnesia, und einen Rückstand von 8,12 Thon, 3,39 Eisenoxyd und Thonerde, 0,61 kohlens. Kalk, 44,44 kohlens. Magnesia. Der Verlust von 1,87 pC. rührt vom Bitumen, von dem

beim Trocknen zurückgebliebenen Wasser und wohl von etwas Eisencarbonat her. Auf 100 kohlens. Kalk sind hier 134 kohlens. Magnesia vorhanden, also mehr als einem Atom zu einem entspricht. Ein anderer Versuch, in welchem der Kohlensäuregehalt bestimmt wurde, ergab auf 100 kohlens. Kalk 113 kohlens. Magnesia. Nach dieser Analyse mufs man das Gestein als ein Gemenge von dolomitischem Kalk mit Magnesit betrachten. Dolomit.

Von der Marck (1) analysirte einige Gesteine des Uebergangsgebirges von Westphalen, die wir hier zusammen folgen lassen. Gesteine des Uebergangsgebirges.

A *Grauwacke* (Spiriferensandstein), aus einem Steinbruche von der neuen Volme-Chaussee zwischen dem Bollwerk und der Brügge unweit der Berghauser Ohle. Dicht, blaugrau, von muscheligem Bruch und versteinerungsreich. Grauwacke. — B *Thonschiefer*. Unterhalb der Stadt Lüdenscheidt, an der Strafse nach Cölln. Dünnschieferiger, graugrüner, sogenannter Faulschiefer, der an der Luft leicht in stengelige Stückchen zerfällt. Die Analyse geschah mit möglichst unverwitterten Stücken. Thonschiefer. — C *Kieselschiefer*, als Geschiebe im Lennebett bei Plettenberg, von schwarzer Farbe. Ganze Stücke desselben brausten nicht mit Säuren, wohl aber das feine Pulver. Kieselschiefer. — D *Ein für Kieselschiefer ausgegebenes Gestein* von Oberkirchen an der Lenne. Ein blauschwarzes, von Kalkspathadern durchzogenes Gestein, welches sich leicht in Stücke von der Dicke eines halben Zolls spalten läfst und stark mit Säuren braust. — E *Plattenförmiger Kalkstein* aus den Brüchen zwischen Hemer bei Iserlohn und Menden. Kalkstein. — F *Plattenförmiger Kalkstein* von Arnsberg. — G *Kalkstein* aus der Grüne vom grofsen westphälischen Kalkzuge. — H *Schwarzer Grauwackenkalkstein* aus der Neuenrahmede zwischen Lüdenscheidt und Altena. — I *Unreiner, thoniger, blätteriger Grauwackenkalkstein* von Baukloh unweit Lüdenscheidt, von schwarzer Farbe, und sehr reich an

(1) Arch. Pharm. [2] LXXI, 129; Pharm. Centr. 1852, 647.

Schwefelkies. — K Ein ähnlicher *Kalkstein* von Vedders Kalkofen im oberen Rahmedethale.

	CaO, CO_2	MgO, CO_2	FeO, CO_2	Al_2O_3	SiO_3	CaO	MgO	KO	NaO	Fe_2O_3	FeO	Glühverl.	C	Summe
A	9,40	2,50	6,00	5,57	75,73	0,16	0,32	0,46	0,30	—	—	0,32 1)	—	100,00
B	—	—	—	21,13 3)	65,95	0,10	0,83	2,27	0,21	2,65 2)	7,24 2)	2,10 1)	—	100,00
C	2,5	0,7	6,0 3)	9,1	78,6	—	0,5	—	—	—	—	—	2,6	100,00
D	41,4	19,9	15,9	4,8	15,3	—	0,6	0,1	—	—	1,2	—	0,9	100,00
E	68,10	0,85	1,80 4)	0,15	28,05 5)	—	—	—	—	—	—	—	—	98,95
F 6)	—	—	—	—	36,8	—	—	—	—	—	—	—	0,9	37,70
G	93,19	6,06	—	—	0,50 7)	—	—	—	—	0,25	—	—	—	100,00
H	98,72	0,56	—	—	0,28 8)	—	—	—	—	0,30	—	—	0,14	100,00
I	58,25	—	4,35	11,65	23,80	—	0,53	—	—	—	—	—	1,90	100,48
K	52,50	0,16	8,83 8)	36,50 9)	—	—	—	—	—	—	—	—	2,50	100,49

1) Wasser und Spur Kohle. — 2) Mit Spuren von Manganoxyd. — 3) Mit Spur von Eisenoxyd. — 4) Mit Spuren von MnO, CO_2. — 5) Mit etwas Kohlenstoff. — 6) Enthält 62,3 in Salzs. lösliche Theile. — 7) Mit Spur von Thonerde. — 8) und Schwefelkies. — 9) Thon.

Thonschiefer. Genth (1) fand bei der Untersuchung des Thonschiefers von Lancaster-County (Nordamerika), welcher Eisenkies nebst Spuren von Kupferkies und Bleiglanz enthielt, Spuren von Platin, Gold und Silber.

Taunusgesteine. K. List hat seine Untersuchung des Taunusschiefers (2) vollständig veröffentlicht (3), und wir entnehmen derselben noch folgende Endresultate. Es giebt drei Hauptvarietäten des Taunusschiefers : 1) Gesteine von vorherrschend violettrother Färbung, seideartigem Schimmer, großer Weichheit und ziemlich dünnschieferiger Structur. 2) Graugrüne Gesteine von größerer Festigkeit, sogenannte chloritische oder von Quarz durchdrungene Schiefer. 3) Graugrüne und weiß gefleckte dickschieferige Gesteine.

1) Die *violetten Schiefer*. Es wurde noch das Eisenoxydul in der salzs. Lösung bestimmt, und eine geringe Menge von Titansäure nebst Spuren von Niob- und Pelopsäure nachgewiesen. Beim Erhitzen entweicht neben Wasser

(1) Aus Nordamerik. Monatsbericht für Natur- und Heilkunde von Keller und Tiedemann, Juni 1851, in J. pr. Chem. LV, 254; Pharm. Centr. 1852, 72. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1850, 820. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 181. 257 (auch als besonderer Abdruck unter dem Titel : Chemisch-mineralogische Untersuchung des Taunusschiefers, Heidelberg 1852); im Ausz. Jahrb. des Vereins für Naturkunde im Herzogth. Nassau, 8. Hft., 1852, 128; Pharm. Centr. 1852, 273.

auch Fluorkiesel. (A) Durch Salzsäure zersetzbarer Antheil. Sauerstoffmengen von $SiO_3 : R_2O_3 : RO : HO = 2 : 1,8 : 1 : 1$. Es läfst sich aber daraus kein Schlufs auf die Zusammensetzung des Silicats ziehen, da auch etwas eingemengter Eisenglanz in Lösung gekommen ist. (B) Unzersetzter Antheil, ein Gemenge von Sericit und Quarz; (was den Sericit betrifft, so vgl. d. Jahresber. f. 1850, 740). (C) Analyse im Ganzen. Taunusgesteine.

2) *Die grünen Schiefer.* Scheinbar einfache, krystallinische, gleichmäfsig graulich-grün gefärbte Gesteine. Je deutlicher die krystallinische Beschaffenheit, desto dünnschieferiger ist die Structur und desto seideartiger der Glanz auf den Schieferungsflächen. Sehr verbreitete Varietät. (D) Von der Leichtweifshöhle. Analyse im Ganzen. Zeigt auf dem Querbruch eine dünnschieferige Textur, läfst sich aber nur in ziemlich dicke Platten spalten, da die einzelnen wellenförmigen Lamellen fest an einander haften. Spec. Gew. 2,788. Der in Salzsäure lösliche Theil von D enthält nach der Berechnung aus dem Eisenoxyd und Titangehalte 37,279 pC. titanhaltiges Magneteisen. (E) ist die Zusammensetzung des durch Salzsäure zersetzten Silicats desselben. — (F) Aus der Nähe der alten Kupfergrube bei Naurod. In dünnere Platten spaltbar wie D; besitzt eine Nebenabsonderung, welche die Schieferungsebene in einer Linie schneidet, die mit der Richtung der Fältelung einen Winkel von ungefähr 60° bildet; die Absonderungsflächen, ebenfalls gegen die Schieferungsfläche um 60° geneigt, zeigen ein eigenthümliches Schillern, das von unterbrochenen glasglänzenden Krystallflächen bedingt wird. In dem gleichförmigen Gemenge sind sparsam kleine Parthieen eines feldspathartigen Minerals mit Zwillingsstreifung ausgesondert, häufiger sind rundliche Parthieen von Quarz, und durch die ganze Masse finden sich mikroscopische Octaëder von Magneteisen. Beim Erhitzen verliert es Wasser und Fluorkiesel. Spec. Gew. 2,796. Der in Salzsäure lösliche Theil von F enthält nach der Berechnung aus dem Eisenoxyd- und

Taunusgesteine.

Titangehalte 27,617 pC. titanhaltiges Magneteisen. (G) ist die Zusammensetzung des von Salzsäure zersetzten Silicats desselben. Die Sauerstoffmengen von SiO_3, Al_2O_3, RO und HO stehen in E in dem Verhältnifs von 2 : 1 : 1, 3 : 1, in G von 2,5 : 1 : 1,5 : 0,8. Man kann wohl das Verhältnifs von 6 : 3 : 4 : 3 annehmen, und das zersetzte Silicat bestünde dann aus 2 SiO_3, Al_2O_3, 4 RO, 3 HO und würde nach Rammelsberg zu den Chloriten gehören. Das Sauerstoffverhältnifs von A dürfte wohl, wenn man den beigemengten Eisenglanz abzieht, auf ein damit identisches, durch Salzsäure zersetzbares Silicat hinweisen. Der bei den grünen Schiefern nach der Behandlung mit Salzsäure bleibende Rückstand besteht aus mehreren, mikroscopisch zum Theil erkennbaren Gemengtheilen, deren Natur sich indessen nur indirect erfahren läfst. List findet es nach seinen Berechnungen und anderen Betrachtungen (Vorkommen von Albit und Hornblendekrystallen im Taunusschiefer) wahrscheinlich, dafs Albit, Sericit, Amphibol und Quarz in die Grundmasse eintreten, und hält, ohne den gefundenen Verhältnissen Werth beizulegen, die grünen Schiefer D und F zusammengesetzt aus :

	Albit	Sericit	Amphibol	Chlorit	Magneteisen	Quarz
D.	57,118	22,761	9,712	4,854	1,946	3,384
F.	53,152	15,738	8,857	13,560	2,414	5,674

3) *Die gefleckten Schiefer.* Ganz den vorhergehenden entgegengesetzt geben dieselben vor dem Behandeln mit Salzsäure an eine Lösung von kohlens. Natron beträchtliche Mengen von Kieselerde und Spuren von Thonerde ab, und befinden sich also in einem zersetzten Zustande, und List glaubt, dafs sie aus den grünen Schiefern hervorgegangen seien. Sie zeigen sich unter der Loupe zusammengesetzt aus Sericit (die grünen Flecke), Quarz und Albit, oft in zersetztem, erdigem Zustande und als beginnende Pseudomorphose, mit glänzenden, glimmerartigen Schüppchen erfüllt. Sie sind weicher wie die grünen Schiefer; das spec. Gewicht einer Probe von Sonnenberg war = 2,684.

H ist der in Salzsäure lösliche Theil einer Probe aus dem Sonnenberger Steinbruch, I der darin ungelöste Theil, K die Zusammensetzung im Ganzen. List untersuchte, um zu einer Deutung der Zusammensetzung des gefleckten Schiefers zu gelangen, denselben im letzten Stadium der Zersetzung (L). Es war ein weifses, fettig anzufühlendes, weiches bröckliches Gestein mit Sericitglanz auf den krummschaligen Schieferungsflächen, mit einem spec. Gew. =2,641, vom Gaisberg bei Wiesbaden. Die Sauerstoffverhältnisse der Basen sind genau dieselben, wie in der Formel des Sericits; bei der Umwandlung ist also derselbe unverändert geblieben, bis auf einen Austausch von $^2/_5$ des Eisenoxyduls mit Magnesia; die Basen des Albits dagegen sind vollständig fortgeführt worden, im Widerspruch mit der für die Bildung des Kaolins aus Feldspath geltenden Regel. Gleiches ergiebt sich bei der Betrachtung der Umwandlung der grünen Schiefer in die gefleckten, wie es die Sauerstoffverhältnisse des in Salzsäure unlöslichen Theils des gefleckten Schiefers I zeigen. Bei der Einwirkung der Atmosphärilien auf das Gemenge von Albit, Sericit und Quarz fand an den Umgebungen wohl eine Umwandlung des Albits in Kaolin statt, der Natrongehalt wurde als Carbonat und alkalisches Silicat theils fortgewaschen, theils drang er ins Innere des Gesteins ein, und ein Theil des Thonerdegehaltes wurde mit Natron vertauscht. Wird in 3 Atomen Albit 1 Atom Natron gegen 1 Atom Thonerde ausgewechselt, so entsteht eine Verbindung von 4 NaO, 2 Al_2O_3, 12 SiO_3 oder 2 NaO, Al_2O_3, 6 SiO_3, in welcher der Sauerstoff der Thonerde zu dem des Natrons wie 1,5 : 1 sich verhält. Die Pseudomorphosen des Glimmers nach Andalusit von Lisenz bieten analoge Ersetzung der Thonerde durch Kali und geringe Mengen anderer Basen RO dar. Taunusgesteine.

List spricht sich dahin aus, dafs die Taunusschiefer in ihrer jetzigen Gestalt weder plutonisch noch rein neptunisch entstanden sind, dafs sie eben so wenig durch hydrochemische als durch plutonische Metamorphosen

Taunusgesteine.

aus Grauwackenschiefern gebildet sind, dafs vielmehr der Sericit aus einem Feldspath durch Austausch eines Theils der Alkalien mit Eisenoxydul, Aufnahme von Wasser und Verlust von Kieselsäure, der chloritische Gemengtheil aus Amphibolsubstanz durch Aufnahme von Wasser entstanden und die Schiefer ursprünglich aus der Zerstörung von Syenit hervorgegangene Sedimente waren.

	SiO_3	TiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	FeO	MgO	CaO	KO	NaO	HO*)	HO	Summe
A	27,253	2,852	7,792	27,375	13,976	6,781	2,788	2,672	1,064	7,443	—	99,997
B	62,174	—	17,086	—	7,088	0,213	Spur	6,905	1,857	4,613	—	99,936
C	55,842	0,510	15,621	4,857	8,247	1,387	0,498	6,135	1,698	5,192	—	99,987
D	60,224	1,489 [1]	15,958	1,113	4,939 [2]	2,670	2,196	2,585	6,708	2,127	—	100,099
E	33,232	—	18,436	—	14,281	14,563	7,984	1,117	1,282	—	9,071	99,966
F	59,926	0,435 [3]	15,010	1,847	5,616 [4]	4,559	1,436	2,444	6,086	2,428	—	99,834
G	38,184	—	16,369	—	11,901	18,531	3,041	5,091	—	—	6,984	100,101
H	—	2,757	38,551	29,554	—	5,449	12,847	5,088	3,513	2,811	—	100,570
I	72,328	0,105	13,560	—	4,004	0,303	0,255	4,851	3,152	1,947	—	100,605
K	70,991	0,138	13,770	0,382	3,910	0,367	0,415	4,813	3,130	1,938	—	99,854
L	89,092	—	6,002	—	0,850	0,695	0,136	2,358	0,204	1,162	—	100,499

*) nebst etwas Fluorsilicium.
[1] und 0,089 Phosphorsäure. — [2] 0,051 Kupferoxyd. — [3] Spur Phosphorsäure. — [4] mit 0,047 Kupferoxyd.

Steinkohle.

J. E. Teschemacher (1) glaubt, dafs die Steinkohle hauptsächlich aus harzführenden Bäumen (Coniferen) und aus oleaginösen Bäumen (Palmen) gebildet ist, und dafs die letzteren in der Cannelkohle vorwiegen. Er sucht nachzuweisen, dafs der Unterschied in dem spec. Gew. und der Menge von Kohlenstoff von der Verminderung des Wasserstoffs abhänge. Göppert (2) weist dagegen nach, dafs vorzugsweise die Stämme von Stigmarien, Sigillarien, Lepidondreen und Calamiten zur Bildung beigetragen; dafs die mineralische Holzkohle aus Araucarites carbonarius gebildet sei; dafs man aber mit Unrecht den Farren einen bedeutenden Antheil an der Steinkohlenbildung zuschreibe.

Maury (3) glaubt nach den Erscheinungen, welche sich noch heute auf den Sargassobänken des atlantischen Oceans zeigen, dafs die Steinkohlen und der sie begleitende

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 70. — (2) Pogg. Ann. LXXXVI, 482. — (3) Aus Sailing Directions, 5. Aufl. in Gumprecht's Zeitschrift für allgemeine Erdkunde 1. Heft.

Steinkohle.

Kohlenletten und Sandstein von Pflanzenabsätzen ähnlicher Natur, wie sie sich auf diesen Bänken finden, gebildet sind, und dafs die Bäume in der Kohlenformation von Bäumen abzuleiten sind, welche die Flüsse ins Meer geführt haben. Der Mangel an Seepflanzen in der Steinkohle, so wie ein fast gänzlicher Mangel von marinen Resten in den über dem Kohlenkalkstein liegenden Schichten dürfte indessen mit dieser Annahme in zu offenbarem Widerspruch stehen.

Gesteine des Ohmgebirges.

G. Bornemann (1) giebt in einer Abhandlung über die geognostischen Verhältnisse des Ohmgebirges bei Worbis (einem Theile des Eichsfeldes, am südlichen Abhang des Harzes) Analysen einiger sedimentären Gesteine jener Gegend, und zwar: Des *bunten Sandsteins* : 1. Rother, grobkörniger, leicht zerbröckelnder Sandstein vom Hellberg bei Berntrode. 2. Gelblich-weifser Sandstein vom südöstlichen Fufse des Klien's. 3. Weifser Sandstein vom Hellberg. 4. Schwarzbrauner lockerer grobkörniger Sandstein vom Hellberg. 5. Grünlich-weifser, leicht zerbröckelnder Sandstein vom Hellberg. 6. Braunrother Schieferthon mit Spuren von Glimmer. — Des *Muschelkalks* : 7. Wellenkalk vom Langenberg bei Worbis. 8. Eine weifse rothfleckige Varietät von der Haarburg. — Des *Pläners* : 9. Mergeliger Kalkstein von bläulich-grauer Farbe, von grobschieferiger Spaltbarkeit und splitterigem bis erdigem Bruch, von Gerode. Durch Aufnahme von Glaukonitkörnern nimmt das Gestein eine grünliche Färbung an. — 10. *Kalktuff* bei Gerode, aus dem Muschelkalk entstanden und sich noch fortbildend.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.
Quarzfragmente	98,478	98,655	97,061	96,899	96,687	81,494 (Quarzfragmente und Kiesels. Thonerde)	—	—	—	6,2 (Quarzfragmente und Kiesels. Thonerde)
Kiesels. Thonerde	—	—	—	—	—		6,157	0,606	21,567	
Thonerde	0,779	0,443	1,085	1,610	1,028	3,550	1,471	2,762	0,819	
Eisenoxyd	0,501	0,391	0,743	0,901	0,799	12,267	1,099	2,911	1,452	1,0 *) (Thonerde, Eisenoxyd und Magnesia)
Magnesia	0,242	0,078	0,560	0,552	—	1,644	—	—	—	
Kohlens. Kalk	—	0,548	—	—	0,247	0,646	90,590	92,372	74,078	93,3
Kohlens. Magnesia	—	—	—	—	—	—	0,676	0,876	0,250	—
Kali	—	—	—	—	—	—	—	—	0,125	—
Wasser	—	—	—	—	—	—	0,706	0,483	1,560	—
Organische Substanzen	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,5
Summe	100,000	100,115	99,449	99,962	98,761	99,601	100,699	99,965	99,846	100,0

*) nebst Spuren von Phosphorsäure.

(1) Jahrb. Miner. 1852, 1.

Keupergesteine.

Gräger (1) hat einige Gesteine aus der unteren Gruppe der Keuperformation (des Harzes?) untersucht, um die Frage zu beantworten, ob diese Gesteine durch einen chemischen Procefs an dem Orte ihrer gegenwärtigen Lagerung gebildet und abgeschieden, oder ob die anderwärts gebildeten Niederschläge erst durch Anschwemmungen herbeigeführt wurden, und ob die verschiedenen Schichten dieser Gruppe unter sich in einer bestimmten Beziehung stehen. Um die erste Frage zu beantworten, komme es darauf an, chemische Verbindungen nachzuweisen, die sich durch die Einwirkungen der Atmosphäre zersetzen, die also da, wo sie sich vorfinden, auch gebildet sein mufsten. Unter solchen Verbindungen finden sich aber in den fraglichen Gesteinen das kohlens. Eisenoxydul, welches sich an der Luft in Eisenoxydul-Oxydhydrat verwandelt, und die neutrale kohlens. Magnesia, die in Berührung mit Wasser in aufgelöst bleibende saure kohlens. Magnesia und in basisch kohlens. Magnesia oder eine Verbindung von neutraler kohlens. Magnesia mit Magnesiahydrat zerfällt. Neutrale kohlens. Magnesia bilde sich nur durch Abdunstung aus einer Auflösung von saurer kohlens. Magnesia, und die Möglichkeit ihres Absatzes setze das Vorhandensein einer Auflösung derselben in einem mit Kohlensäure reichlich imprägnirten Wasser voraus. Dieses könne jedoch, ohne Verlust seiner freien Kohlensäure, keinen langen Weg zurücklegen, und die neutrale kohlens. Magnesia und die dieselbe enthaltenden Keupergesteine müssen also an dem Orte selbst, wo sie sich in fester Form vorfindet, gebildet sein. Diefs schliefse aber nicht aus, dafs auch aufserdem noch Anschwemmungen stattgefunden haben. Ebenso stehen die Gesteine der unteren Gruppe der Keuperformation in einem bestimmten Zusammenhang, sind als das Resultat eines und desselben Processes anzusehen, der sich in nicht allzu langer Zeit vollendet hat.

Die Analysen folgen in der Ordnung, wie sie sich an den verschiedenen Fundorten ergeben hat.

(1) Bericht des naturwissenschaftlichen Vereins des Harzes für 1851.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Kiesels. Thonerde	93,40 a	92,19 a	48,46	17,66	17,40	15,59	7,98	36,24	7,40	4,64	73,41
Thonerde	0,97	0,87	4,74	4,34	0,15	2,22	1,13	0,43	0,40	0,26	0,74
Eisenoxyd	2,59	3,78			2,72			—	—	—	—
Kohlens. Eisenoxydul	0,20	—	—	—	5,01	—	1,21	1,59	2,70	—	—
Kohlens. Magnesia	—	—	11,64	3,11	20,29	12,24	36,21	25,46	34,00	19,51	9,76
Kohlens. Kalkerde	—	—	32,12	70,71	49,92	69,71	52,15	34,54	53,90	74,04	12,63
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,22	2,01
Magnesia	0,53	0,54	0,05	1,27	—	—	—	—	—	—	—
Manganoxydul	—	—	—	0,45 b	0,10	—	—	—	—	—	—
Manganoxyd	—	—	—	—	—	—	—	—	0,75	0,33	0,44
Wasser	2,29	1,86	2,02	2,46	2,43	1,10	0,79	1,45	0,75	0,48	1,39
Summe	99,98	99,24	99,03	100,00	98,02	97,86	99,47	99,71	99,90	100,48	100,38

	12.	13.	14.	15.	16.	17.	18.	19.	20.	21.	22.
Kiesels. Thonerde	94,28	4,51	3,67	11,45	4,14	91,32	17,48	3,85	12,27	3,85	8,10
Thonerde	1,03	4,00	0,33	1,91	1,93	3,56	—	0,18	0,87	0,26	0,18
Eisenoxyd	—					1,76	2,44	1,84		—	—
Kohlens. Eisenoxydul	1,49	5,48	5,06	—	—	—	2,11	4,87	—	0,51	0,40
Kohlens. Magnesia	0,24	19,63	33,03	12,64	29,18	—	23,40	34,21	0,68	3,66	41,18
Kohlens. Kalkerde	1,12	62,70	56,12	72,18	64,48	—	50,83	54,60	86,52	90,00	49,17
Eisenoxydul	—	—	—	—	—	0,29	—	—	—	—	—
Magnesia	—	—	—	0,76	—	0,78	—	—	—	—	—
Kohlens. Manganoxydul	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	1,01
Manganoxyd	—	3,31	0,71	—	—	—	0,98	—	—	—	—
Wasser	1,09	—	0,33	1,24	0,58	2,18	1,20	0,77	—	1,64	0,40
Summe	99,25	99,63	99,25	100,18	100,31	100,09	98,44	100,32	100,34	99,92	100,44

a Mit Quarzfragmenten. b Hyperoxyd.

Gesteine von Weidensee. 1. Graugelber, grobkörniger, ungeschichteter? Sandstein mit eingestreuten Glimmerblättchen. 2. Rother Sandstein, bis auf die Farbe dem vorigen gleich. 3. Sandiger Keupermergel, von gelber Farbe, geschichtet, auf den Schichtungsflächen mit Manganhyperoxyd überzogen, feinkörnig, Bruch nach der Schichtung. 4. Keupermergel, dem vorigen ganz ähnlich, in stärkeren Schichten. 5. Keupermergel, dem vorigen sehr ähnlich, doch weniger deutlich geschichtet, die Schichten stärker. 6. Dolomitischer Mergel von graugelber Farbe, dichtem Gefüge, fast muschligem Bruch, in Handstücken ganz ungeschichtet. 7. Dolomitischer Mergel, dem vorigen ähnlich, nur heller von Farbe. — Gesteine aus dem Rottelser Graben. 8. Dolomitischer Mergel, bläulich-grün, dicht, muschlig im Bruche; in seiner chemischen Zusammensetzung selbst von demselben Handstücke aufserordentlich wechselnd, wefshalb eine Durchschnittsprobe analysirt wurde. 9. Dolomitischer Mergel, Ansehen und Verhalten wie Nr. 7. 10. Spathiger? Kalkstein von gelber bis gelbgrauer Farbe und sehr fest. 11. Gelber Thonmergel, Farbe gelb, Gefüge dicht, Bruch muschlig, weniger fest, als das vorige Gestein, hier und da mit Anflug von Manganhyperoxyd. 12. Blauer Thonmergel, Farbe graublau, deutlich geschichtet, Bruch rauh. — Gesteine aus dem Pfaffenroder Grunde. 13. Rother Thonquarz, von lebhaft braunrother Farbe im frischen Bruche, sehr fest, mit Kalkspathkrystallen durchzogen. 14. Rother Thonquarz, die Farbe noch lebhafter roth, ebenfalls sehr fest, im Bruch krystallinisch. — Gesteine vom Schützenberge. 15. Dichter dolomitischer Kalkmergel, im Aeufsern, sowie auch im Bruche Nr. 7 und 9 sehr ähnlich. 16. Dolomitischer Mergel, in Farbe dem vorhergehenden ähnlich, im Bruche rauh, etwas porös, marmorirt. — Gesteine aus dem Johannisthale. 17. Thonquarz, Farbe gelbgrau bis grau, feinkörnig, Bruch matt und eben. 18. Thonquarz, dem vorhergehenden in Allem vollkommen ähnlich. 19. Sandiger Keupermergel, dem Aeufsern nach von den beiden vorhergehenden Gesteinen kaum zu unterscheiden. — Gesteine vom Thomberge. 20. Bunter Kalkmergel. Farbe blaugrau bis schmutzig grün, mit rothen Streifen verwaschen, Bruch matt, uneben; leicht zerreiblich, beim Liegen an der Luft zerfallend. 21. Blauer Kalkmergel, dem vorigen Gestein ähnlich, die Farbe mehr in's Blaue, ebenfalls wenig fest. — Gesteine von St. Daniel. 22. Dolomitischer Keuperkalkstein; Farbe aschgrau, Bruch splitterig und man sieht auf demselben Kalkspath- und Bitterspathkrystalle, ausnehmend fest, so dafs er am Stahle Funken giebt; deutlich geschichtet, die Kanten der Schichten sind so scharf, als wäre das Gestein in einer Form geprefst worden; sein ganzer Habitus verräth, dafs es, obgleich es fast zu Tage liegt, von den Einflüssen der Atmosphäre wenig berührt worden ist. 23. Weifsgrauer bis schmutzigweifser, sehr fester Kalkspath, den man fast Keupermarmor nennen könnte; ein sehr deutlich geschichtetes Gestein, das aus kohlens. Kalke mit Spuren von Magnesia, Thonerde und Eisenoxydul besteht. 24. Weifser Keuperkalk. Er liegt über dem vorhergehenden, bildet grofse nierenförmige bis kugelförmige Stücke, ist fest bis leicht zerreiblich an einem und demselben Handstücke, und besteht ebenfalls aus kohlens. Kalkerde, die nur mechanisch mit etwas Eisenoxyd gemengt scheint. (Specielle Analysen der beiden letzteren Gesteine sind nicht mitgetheilt.)

Keupergesteine.

Gräger kommt zu dem Schlusse, dafs die Bildung der Keupergesteine drei Perioden durchlaufen habe. In der ersten erschienen die mechanischen Niederschläge, die durch Sandstein und einige Thonquarze repräsentirt sind. In der zweiten finden sich die Niederschläge, die einem an Ort und Stelle stattgehabten chemischen Procefs ihren Ursprung verdanken; dieser hat indessen mehrere Stadien durchlaufen, indem sich hier viele verschiedenartig zusammengesetzte Schichten finden. In der dritten Periode treten die Wirkungen des Chemismus in den Hintergrund; es sind Absätze von kiesels. Thonerde aus völlig ruhigen Gewässern. Man kann übrigens aus der petrographischen Aehnlichkeit nie auf eine chemische Aehnlichkeit dieser Gesteine schliefsen, und umgekehrt. — Nr. 20 bis 24 sind einige Gesteine, die sich nur an einem Punkte vorfinden, und deren Zusammenhang mit den anderen nicht genau ermittelt werden konnte, obgleich auch sie ebenfalls Producte örtlicher chemischer Thätigkeit zu sein schienen.

Sandstein aus der Kreideformation.

C. Claus (1) untersuchte einen braunen Sandstein aus der Kreideformation von Kursk (Rufsland), der in Schichten unter dem Kalkmergel in einem bedeutenden Sandlager zugleich mit Fossilien, Knochen und Geschieben eines eigenthümlichen Eisenerzes vorkommt und eine weite Verbreitung hat. Bei der Behandlung mit Salzsäure hinterläfst er 50 pC. eines unlöslichen Antheils, welcher aus Quarzsand und einem leichteren, etwas flockigen, braunen Niederschlag besteht. Der letztere besteht aus den feineren Theilen des Sandes, gemischt mit etwas phosphors. Eisenoxyd und phosphors. Kalk, einer schwarzbraunen kohleartigen, in Alkalien nicht löslichen Substanz und aus einem huminartigen Körper, der in Alkalien löslich und durch Säuren daraus in Flocken fällbar war. — Der in Salzsäure lösliche Antheil des Gesteines war zusammengesetzt aus 3,45 Kohlensäure, 13,60 Phosphorsäure, 0,65 Kieselsäure,

(1) Petersb. Acad. Bull. X, 197; J. pr. Chem. LVI, 262; Instit. 1852, 276.

0,80 Schwefelsäure, Spur Chlor, 2,40 Fluor, 21,00 Kalkerde, 2,58 Calcium an Fluor gebunden, 0,65 Magnesia, 2,20 Eisenoxyd, 1,65 Kali und Natron. — Ein ebenfalls von Claus untersuchter fossiler Knochen ergab in seinem löslichen Antheil (99 pC.) eine ganz ähnliche Zusammensetzung, wie der lösliche Antheil des Gesteines. Seine Zusammensetzung war in 100 Theilen : 1,00 Kieselsand und organische Substanz, 5,80 Kohlensäure, 28,25 Phosphorsäure, 1,20 Schwefelsäure, 5,99 Fluor, Spur Chlor, 41,70 Kalk, 6,37 Calcium an Fluor gebunden, 3,43 Eisenoxyd, 1,21 Magnesia, 1,75 Natron, 3,30 Verlust. — Claus nimmt an, dafs das Gestein sich aus fossilen Knochen gebildet habe, deren Reste noch gegenwärtig in seiner Nachbarschaft vorkommen; dafs eine Auflösung der Knochenerde in kohlens. Wasser in den Sand eingedrungen sei und beim Verdunsten nach und nach das Cement gebildet habe, das den Sand zum Steine erhärtete. Sandstein aus der Kreideformation.

Ein ähnliches Gestein aus dem Gouvernement Woronesch am Ufer der Woduga ist von Keyserling beschrieben und von Chodnew analysirt worden. Es ergab nach Procenten 40,98 unlöslichen Sand, 1,12 Schwefel, 23,98 kohlens. Kalk, 31,10 phosphors. Kalk, Thonerde und Eisenoxyd, 2,98 Verlust.

Der den braunen Sandstein bedeckende Mergel hatte in 100 Theilen folgende Zusammensetzung : 60,25 Sand und eisenhaltiger Thon von gelber Farbe; löslich in Salzsäure : 30,28 kohlens. Kalk, 4,60 schwefels. Kalk, 1,63 kohlens. Magnesia, 1,20 Eisenoxyd und Thonerde, 1,70 Alkalien, Spur Chlor und Kieselerde. Das mit dem Sandstein vorkommende Eisenerz bestand aus 7,00 pC. in Säuren unlöslichem Sand, 28,85 Kieselerde, 63,75 Eisenoxyd und Eisenoxydul, Spuren Thonerde, Kalkerde und Phosphorsäure.

E. Wolff (1) untersuchte einen zum Düngen benutzten Mergel von graugrünlicher Farbe aus der Grünsand- Mergel.

(1) Pharm. Centr. 1852, 691 (Vortrag in d. Leipziger öconom. Societät, 14. Juli 1852); vgl. Jahresber. f. 1850, 814.

Mergel.

formation von New-Jersey in Nordamerika. Durch Glühen wurde er braunroth; in der frischen Substanz war das Eisen zum grofsen Theil als Oxydul zugegen, woraus sich der Ueberschufs bei der Analyse erklärt. Die Analyse ergab: 3,33 pC. hygroscopisches Wasser, 3,67 chemisch gebundenes Wasser, 12,27 Thon, 53,28 Sand und Kieselsäure, 12,19 kohlens. Kalk, 0,43 Magnesia, 10,88 Eisenoxyd, 3,32 Thonerde, 1,21 Phosphorsäure, 2,05 Kali, 0,06 Natron (Summe 102,39).

Der 65,55 pC. betragende, in Salzsäure unlösliche Rückstand löste sich zum Theil noch in Schwefelsäure auf, und ergab 7,37 pC. Eisenoxyd, 3,16 Thonerde, 0,55 Magnesia, 1,66 Kali, 52,81 Thon und Sand.

Wolff untersuchte auch einen Muschelmergel von Trautschen bei Pegau. Dieser bestand aus: 4,01 pC. Feuchtigkeit, 5,02 organischer Substanz, 62,15 Sand mit wenig Thon, 5,92 Eisenoxyd und Thonerde, 20,08 kohlens. Kalk, 0,67 Magnesia, 0,43 Kali, 1,10 Phosphorsäure (Summe 99,38).

Rheinschlamm und Löfs.

G. Bischof (1) untersuchte den Bodensatz, welchen im März 1852 bei Anschwellung (bei Bonn) geschöpftes Rheinwasser nach einer fast fünfmonatlichen Klärung zurückliefs. Salzsäure entwickelte aus demselben nur einige Bläschen, und es waren daher kaum Spuren von kohlens. Erden vorhanden. 100000 Theile Wasser enthielten 20,5 schwebende Theile. Von den letzteren ist I die Analyse des Auszugs durch Salzsäure, II der in Salzsäure unlöslichen und durch Flufssäure aufgeschlossenen Theile, III der Rheintrübe im Ganzen, IV der Rheintrübe frei von Wasser und organischen Ueberresten.

	I.	II.	III.	IV.
Kieselerde	57,63	—	57,63	66,20
Thonerde	9,53	1,22	10,75	12,35
Eisenoxyd	12,05	2,37	14,42	16,56
Manganoxyd	Spur	Spur	Spur	Spur
Kalkerde	0,77	1,96	2,73	3,14
Magnesia	0,24	—	0,24	0,28
Kali	Spuren	0,89	0,89	1,02
Natron		0,39	0,39	0,45
Glühverlust	9,64	—	9,64	—
Verlust *)	3,31	—	3,31	—
Summe	93,17	6,83	100,00	100,00

*) Dieser bestand meist aus organischen Ueberresten. Alle Niederschläge bei der Analyse waren von zersetzter organischer Materie stark geschwärzt.

(1) Jahrb. Miner. 1852, 385.

Rheinschlamm und Löfs.

Die Rheintrübe scheint eine durch grofse mechanische Zertheilung und chemische Zersetzung gebildete zeolithartige Substanz zu sein, wefshalb die Kieselerde in der löslichen Modification darin enthalten ist. Bischof macht übrigens auf die Aehnlichkeit der Zusammensetzung mit der von einigen Thonschiefern aufmerksam (1). Aus dem Absatze des Rheins könne recht gut ein eisenreicher Thonschiefer entstehen, entweder in Folge chemischer Processe, die in jedem im Wasser befindlichen Sediment vor sich gehen, oder durch Aufnahme eines Bindemittels, wie Kieselerde, kohlens. Kalk u. s. w. aus dem Meerwasser. Constant ist die Zersetzung des Eisenoxydsilicats in Eisenoxydulsilicat, das sich in den grünen Thonschiefern am reichlichsten findet, durch die organische Substanz im Wasser. 100000 Gewichtstheile des Wassers, aus welchem sich das Sediment abgesetzt hatte, gaben nach dem Abdampfen 11,224 Th. Rückstand; hiervon betrugen die erdigen Bestandtheile 7,334, die löslichen 3,890 (also mit den schwebenden Theilen 31,724, ein Resultat, das mit den bekannten Versuchen von Horner fast ganz übereinkommt). Die ersteren bestanden aus 3,238 Th. kohlens. Kalkerde, 1,219 kohlens. Magnesia, 0,689 kohlens. Eisenoxydul, 0,035 kohlens. Manganoxydul, 0,099 Thonerde und 2,054 Kieselerde. In den löslichen Bestandtheilen wurde die Gegenwart von kohlens. Alkalien deutlich erkannt; das relative Verhältnifs beider Alkalien war 0,605 Kali und 0,592 Natron; die Menge der Schwefelsäure entspricht 1,76 schwefels. Natron in den 3,890 löslichen Bestandtheilen. Der Rhein mufs demnach die ihm sicherlich zugeführte schwebende kohlens. Kalkerde vollständig auflösen. Die im Rheinwasser in 100000 Th. gefundenen 3,238 kohlens. Kalkerde betragen nur $\frac{1}{8}$ von der Menge, welche im Kalkgebirge entspringende Flüsse enthalten, wie die Pader und die Lippe. Der Rhein würde gewifs noch viel mehr kohlens. Kalkerde auflösen, da er nicht weniger Kohlensäure aus

(1) Vergl. unter Andern den Jahresber. f. 1851, 876.

Rheinschlamm und Löfs.

der atmosphärischen Luft aufnehmen kann, als die genannten Flüsse. — Der Rhein und wohl alle andere Ströme, wenn sie nicht gerade an ihrer Mündung Kalkgebirge durchschneiden, führen also nie schwebende Kalktheile dem Meere zu, und alle Kalkabsätze im Meere verdanken ihren Ursprung dem im Meerwasser aufgelösten kohlens. Kalk.

Die Trübung im Rheinwasser rührt vorzugsweise von den Schiefern, den krystallinischen Gesteinen und den früheren Thonabsätzen des Rheins und seiner Nebenflüsse her, und zwar gewifs derer, welche er und seine Nebenflüsse unterhalb der Schweizer Seeen durchströmen, namentlich unterhalb des Bodensees. Oberhalb des Bodensees setzt der Rhein bei seinem Einflufs in denselben ein Pulver ab, das nach dem Trocknen sehr fein, grau, sandartig und ohne allen Zusammenhang ist. Man erkennt in demselben mit blofsem Auge und unter der Loupe Quarzkörnchen, sehr kleine silberweifse Glimmerblättchen und schwarze Körnchen. Mit Säuren brauste der Absatz sehr stark, er ergab neben Kohlensäure Spuren von Schwefelwasserstoffgas. I giebt eine Analyse des Auszugs desselben mit Salzsäure, II ist der Rückstand hiervon mit kohlens. Kali aufgeschlossen, III ist die Bestimmung der Alkalien, vermittelst Aufschliefsens mit Flufssäure, IV ist die Analyse des Absatzes im Ganzen. Die Kohlensäure und das chemisch gebundene Wasser wurden nach dem Trocknen des Absatzes bei Siedhitze direct bestimmt :

	I.	II.	III.	IV.
Kohlens. Kalk . .	30,76	—	—	30,76
Kohlens. Magnesia .	1,24	—	—	1,24
Kohlens. Eisenoxydul .	5,20	—	—	5,20
Kieselerde . . .	—	50,14	—	50,14
Thonerde . . .	0,26	4,51	—	4,77
Eisenoxyd . . .	2,20	0,49	—	2,69
Manganoxyd . .	—	0,35	—	0,35
Eisenhaltige Kalkerde .	—	0,77	—	0,77
Magnesia . . .	—	0,34	—	0,34
Kali	—	—	0,55	0,55
Natron . . .	—	—	0,54	0,54
Wasser . . .	0,99	—	—	0,99
Verlust *) . . .	—	—	—	1,66
Summe . .	40,65	56,60	1,09	100,00

*) bestehend in Spuren von organischen Substanzen, schwefels. Kalkerde und Schwefelcalcium.

Der Unterschied zwischen diesem und dem vorigen Absatz besteht in der Gegenwart von mehr als $\frac{1}{3}$ kohlens. Salzen. Bischof nimmt an, dafs der gröfste Theil derselben in Suspension herbeigeführt worden, und läfst dahin gestellt sein, ob vielleicht nicht durch kalkschalige Organismen etwas kohlens. Kalk abgeschieden wurde, als der Absatz noch unter Wasser war. Dann mufs aber das Wasser des Rheins oberhalb seines Einflusses in den Bodensee entweder mit aufgelöster kohlens. Kalkerde gesättigt, oder seine Strömung so schnell sein, dafs die suspendirte kohlens. Kalkerde nicht zur vollständigen Auflösung gelangen kann. Der Ursprung des Glimmers in dem Absatz ist in den von dem Rhein durchströmten Gebirgen zu suchen; indessen haben die gröfsten Glimmerblättchen nach einem Laufe des Rheins von kaum 20 Meilen, bis zum Einflufs in den Bodensee, nur einen Durchmesser von $\frac{1}{10}$'''. Die ungleich gröfseren Glimmerblättchen in manchen Thonschiefervarietäten, im bunten Sandstein u. s. w. sind daher nach Bischof nicht als solche dem Meere zugeführt worden. Die geringe Menge der als Silicat vorhandenen Magnesia läfst auf Kaliglimmer schliefsen, womit auch die silberweifse Farbe übereinstimmt. Da im Glimmer stets das Kali gegen das Natron vorherrscht, im Rheinabsatze aber beide Alkalien in gleicher Menge vorkommen, so läfst sich noch auf ein anderes Alkalien-haltendes Mineral schliefsen. Die Kieselerde war ihrem gröfsten Theil nach gewifs als Quarzkörnchen zugegen; die eisenhaltige Kalkerde läfst schliefsen, dafs die oben erwähnten schwarzen Körnchen Augit, Hornblende oder Granat waren. Die geringen Spuren von Gyps im Absatz finden ihren Ursprung im Vorkommen von Gyps im Rheinwaldthal und im Lukmanier. Im Ganzen betrachtet kann der Absatz nach seiner Erhärtung durch ein Cement, und nachdem der kohlens. Kalk krystallinisch geworden ist, ein Kalk-Glimmerschiefer werden.

Rheinschlamm und Löfs.

Der Rheinabsatz zeigt, dafs sich wirklich ein bedeutender Absatz von kohlens. Kalkerde bilden kann, und

Rheinschlamm und Löfs.

wenn der Rhein oberhalb des Bodensees statt krystallinischer Gesteine ein Uebergangsgebirge aufser den Kalkgebirgen durchströmte, so würde er statt des Quarzes und Glimmers Thonschiefertheilchen führen und der Absatz im Bodensee würde ein wahrer Löfs sein. Unterhalb des Bodensees können nach Bischof keine schwebenden Kalktheilchen abgesetzt werden, es kann sich kein Löfs bilden, und derselbe schliefst daraus, dafs der Rhein zur Zeit der Löfsbildung bedeutende Kalklager durchströmt und sich mit schwebenden Kalktheilchen beladen haben mufs. Die kohlens. Kalkerde des Löfses kann nur zum geringsten Theil ein chemischer Niederschlag sein. Nur da, wo stagnirendes Rheinwasser verdunstete, konnte der aufgelöste kohlens. Kalk niedergeschlagen werden. Es mufsten aber, wenn das stagnirende Wasser mit Thontheilchen beladen war, diese zuerst niederfallen, und dann erst der chemische Niederschlag der aufgelösten kohlens. Kalkerde beginnen, und es müfsten sich also im Löfs unten Thon- und darüber reine Kalklager finden, was nicht der Fall ist. Vielmehr kommen Thon und kohlens. Kalk im Löfs in innigem Gemenge vor; der Absatz mufs darum gleichzeitig und beide Substanzen schwebend im Wasser vorhanden gewesen sein. Die einige hundert Fufs betragende Mächtigkeit des Löfsabsatzes deutet auf einen sehr langen geologischen Zeitraum, und es können während der Zeit wohl mächtige Kalklager verschwunden sein. Es waren indessen zu seiner Bildung stagnirende Wasser nöthig, indem er nur da vorkommt, wo das Rheinthal sich bedeutend erweitert.

Der Löfs von Pitten in Niederösterreich wurde von Hauer (1) analysirt. Die Schlämmung ergab 41,6 pC. Quarz, Glimmer und Kalksand, 58,4 abschlämmbare Theile. Im Wasser lösen sich 0,21 pC., gröfstentheils aus Gyps bestehend. In 100 Theilen sind enthalten (*a*), in Salzsäure löslich (*b*) :

(1) Jahrbuch der k. k. geolog. Reichsanstalt, III. Jahrg., Nr. 4, 118.

	Wasser und org. Subst.	CO_2	SiO_3	PO_5	SO_3	Fe_2O_3	FeO	Al_2O_3	CaO	MgO	KO	NaO	Summe
a.	2,46	18,77	31,43	Spur	1,22	1,61	3,36	12,98	18,08	6,46	3,72	1,46	101,55
b.	2,46	18,77	0,61	Spur	Spur	0,48	3,36	3,44	15,36	4,27	1,65	0,68	10,58

Schlamm aus Knochenhöhlen.

Ein im frischen Zustande braunschwarzer, beim Trocknen gelbbräunlicher Schlamm aus der Knochenhöhle von Balve in Westphalen, der als kräftiges Düngungsmittel gebraucht wird, wurde von von der Marck (1) untersucht. Ein ziemlicher Theil davon besteht aus Knochen und Zahnbruchstücken; die braunschwarze Masse löst sich in Aetzlauge mit dunkelbrauner Farbe, hinterläfst nach dem Glühen auf Platinblech eine geringe Menge einer weifslichen Asche, und ist als die zersetzte, jetzt huminartig gewordene Knochensubstanz anzusehen. Ganze Zähne von Ursus spelaeus und Elephas primigenius hinterliefsen nach der Digestion mit verdünnter Salzsäure noch Zahnknorpel. Die quantitative Bestimmung der im feineren Pulver enthaltenen Bestandtheile beschränkte sich auf die Ermittelung des Gehalts an Kalk und Magnesia, an Erdphosphaten, organischer Substanz und Ammoniak. Salpeters. Salze fanden sich nicht darin. Die Zusammensetzung des Balver Höhlenschlamms war demnach in 100 Theilen : A Grobes Pulver, Gestein und Knochenstücke, und zwar : 28,7 Kalkstein-, Kieselschiefer- und Grauwacke-Brocken, 13,8 Knochenreste; B feineres Pulver, und zwar : 10,0 kohlens. Kalkerde, 0,1 kohlens. Magnesia, 21,3 phosphors. Kalkerde mit Spuren von Fluorcalcium, 0,7 phosphors. Magnesia, Spuren von Eisen- und Manganoxyd, 1,1 organische Substanz, 24,0 Thon, 0,115 Ammoniak, Spuren der im Wasser löslichen schwefels. und phosphors. Salze und Chlormetalle.

Meteorsteine.

Baden-Powell hat der englischen Naturforschergesellschaft einen neuen Bericht über Feuermeteore erstattet (2). Es geschieht darin (3) eines Aërolithen Erwähnung, der am 30. November 1850 bei dem Dorfe Sulker,

(1) Arch. Pharm. [2] LXXI, 135; Pharm. Centr. 1852, 652. — (2) Report of the 21. meeting of the British Association for the advancement of science, London 1852, 1. — (3) Daselbst, 47.

Meteorsteine. nahe bei Bissempore in Indien gefallen ist, sich bei seinem Fall vier Fufs in die Erde begrub und 3½ und 1½ engl. Fufs im Umkreis ist. Derselbe wird in das Museum der Asiatischen Gesellschaft kommen.

Wöhler (1) fand das meiste Meteoreisen passiv, das heifst es kann aus einer Lösung von neutralem schwefels. Kupferoxyd das Kupfer nicht reduciren und wird erst durch Berührung mit gewöhnlichem Eisen reducirend. Diefs hängt nicht mit dem Nickelgehalt zusammen, noch mit der Eigenschaft, Widmanstätten'sche Figuren zu geben, indem nicht jedes Meteoreisen passiv ist. Von den von Wöhler untersuchten 18 Eisenarten waren 8 passiv, 6 activ und 4 standen zwischen beiden, indem sie die Reduction des Kupfers erst nach längerer Berührung bewirkten. Er vermuthet, dafs vielleicht ursprünglich jedes Meteoreisen bei seiner Ankunft auf der Erde passiv sei, dafs dieser Zustand aber später durch die localen Einflüsse vergehe.

Zipser (2) berichtet über einen nach dem Zerplatzen einer Feuerkugel stattgehabten Fall von Meteorsteinen bei Mezö-Madaras in Siebenbürgen am 4. September 1852. Es wurden mehrere Steine gefunden; die gröfsten sollen aber in den See Istentó gefallen sein, wo sie nach der Versicherung eines Augenzeugen das Wasser aus den Ufern trieben.

Bei Eaufromont in der Nähe von Epinal zerplatzte im Jahr 1842 ein Feuermeteor. Den Nachsuchungen von Guery (3) gelang es im Jahr 1851 eine 843 Grammen schwere Meteoreisenmasse aufzufinden, die nach Paris gesandt wurde.

(1) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 248; Pogg. Ann. LXXXV, 448; J. pr. Chem. LVI, 244; Phil. Mag. [4] III, 477; Instit. 1852, 171. — (2) Correspondenzblatt des zoolog.-mineralog. Vereins in Regensburg, 6. Jahrg., 1852. — (3) Compt. rend. XXXV, 289; Pogg. Ann. LXXXVII, 320; Pharm. Centr. 1852, 821.

Eichwald (1) macht Mittheilungen über die näheren Umstände des Falls eines schon früher (2) von ihm beschriebenen Meteorsteins von Lasdani, unfern Lixna bei Dunaburg, und giebt auch eine Analyse des verstorbenen Chemikers Grotthufs. Der Stein hat ein spec. Gew. von 3,756 und besteht nach Procenten aus : 22 Nickeleisen (20 Eisen und 2 Nickel), 9,5 Schwefeleisen (6 Eisen und 3,5 Schwefel), 33,2 Kieselerde, 22 Eisenoxydul, 10,8 Magnesia, 1,3 Thonerde, 0,7 Chrom und 0,5 Kalkerde mit einer Spur von Mangan. Er ist von aschgrauer Farbe und sehr feinkörnig; die nur durch die Loupe unterscheidbaren Körner sind hellgrau, gelblich-grau oder schwarz, und hierzu kommen noch metallische Körner. Die helleren nicht metallischen Körner konnte man für Anorthit oder Labrador, die gelblich-braunen für Olivin oder Granat halten und die viel gröfseren selteneren schwarzen für Augit. Zu den metallischen gehören aufser sehr kleinen körnigen Krystallen von Magnetkies dicht gedrängte und stark glänzende Körner von Nickeleisen, das auch in sehr feinen dünnen Blättchen vorkommt, die gleichsam ein Skelett darstellen. Meteorsteine.

Wöhler (3) hat das von Boussingault und Mariano de Rivero bei dem Dorfe Rasgatà nordöstlich von Bogota gefundene und beschriebene (4) Meteoreisen von Neuem untersucht. Bei der Auflösung in Salzsäure blieb ein 0,452 pC. betragender Rückstand, der aus einem feinen weifsen Pulver und metallischen Theilchen bestand, welche durch den Magnet ausgezogen werden konnten. Unter dem Mikroscop erschienen die letzteren als zinnweifse, starkglänzende, ästige oder hackige Massen, die schwer in Salpetersalzsäure aufgelöst wurden und sich als Phosphor-Nickel-Eisen auswiesen. Während der Auflösung beob-

(1) Pogg. Ann. LXXXV, 574; J. pr. Chem. LVI, 315. — (2) Froriep's Notizen, 1827. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 243; Jahrb. Miner. 1853, 54; Wien. Acad. Ber. VIII, 496; Pharm. Centr. 1853, 157; Instit. 1852, 171. — (4) Ann. ch. phys. [2] XXV, 438; vgl. auch Partsch, Meteoriten, 125.

Meteorsteine. achtete man ein auf diesen Massen eingewachsenes, dem Olivin sehr ähnliches Mineral, das auf der geätzten Fläche des ganzen Meteoreisens zu erkennen war. Das weifse Pulver bestand unter dem Mikroscop aus klaren, meist farblosen, abgerundeten Stückchen von starkem Glanz, die theils bräunlich gelb, wie Olivin, theils tief blau, wie Sapphir (ein einziges davon blafs rubinroth) waren und an denen sich auch Krystallflächen zeigten. Quarz konnten sie der Härte nach nicht sein, ein Näheres war nicht zu ermitteln. (Sapphir und Rubin?) Das Eisen von Rasgatà enthält in 100 Theilen : 92,35 Eisen, 6,71 Nickel, 0,25 Kobalt, 0,37 Phosphor-Nickel-Eisen, 0,35 Phosphor, 0,08 Olivin und andere Mineralien, Spuren von Kupfer, Zinn, Schwefel.

W. S. Clark (1) giebt in einer Monographie des Meteoreisens einige neue, von ihm in Wöhler's Laboratorium ausgeführte Analysen :

A Die von Shepard beschriebene und analysirte Masse von Hommoney Creek, Nord-Carolina (2). Bei der Auflösung in Salzsäure entwickelte sich ein sehr unangenehm riechendes Wasserstoffgas, welches in Silberlösung einen Niederschlag bewirkte. Der unlösliche Rückstand hatte die Form des ursprünglichen Stücks, und bestand aus glänzenden Schuppen von Graphit, einer schwarzen flockigen Substanz und einem magnetischen Theil, welcher unter dem Mikroscop ein Netz von krystallinischen Platten bildete, die sich in Winkeln von 60 und 120° durchschnitten. Diese bestehen aller Wahrscheinlichkeit nach aus Phosphor- und Nickeleisen (Dyslitit oder Schreibersit). Ferner sah man darin braune Körnchen, die härter als Glas waren und dem Olivin des Eisens von Atacama glichen.

B Masse von Lenarto, in der Nähe von Bartfeld in Ungarn, gefunden im Jahre 1814.

(1) Dissertat. on Metallic Meteorites, Göttingen 1852; im Ausz. Ann. Ch. Pharm. LXXXII, 367; Jahrb. Miner. 1853, 186; J. pr. Chem. LVIII, 55; Pharm. Centr. 1852, 555; Sill. Am. J. [2] XV, 7. — (2) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1310.

C Eisen von Burlington, im Staate New-York (1). Meteorsteine. Spec. Gew. 7,728.

D Masse von Babb's Mühle, in Tenessee (2). Spec. Gew. 7,839.

	Fe	Ni	Co	Mn	Mg	Cu	Sn	Si	S	P	Unlösliche Phosphormetalle	Graphit	Summe
A.	93,225	0,236		?	?	0,099		0,501	0,543	?	4,765		99,369
B.	90,153	6,553	0,502	0,145	—	0,080	0,082	—	0,482	?	1,226	—	99,223
C.	89,752	8,897	0,625	?	—	?	—	—	—	—	0,703	—	99,977
D.	80,594	17,104	2,037	?	?	—	—	?	—	—	0,124	—	99,859

Manrofs (3) untersuchte in Wöhler's Laboratorium ein Meteoreisen von unbekanntem Fundorte. Die Analyse ergab 92,33 Eisen, 7,38 Nickel mit etwas Kobalt, 0,03 Zinn, 0,42 Phosphornickeleisen (Summe 100,16). Letzteres blieb bei der Auflösung als ein schimmerndes, sehr krystallinisches magnetisches Metallpulver zurück. Bei 80facher Vergröfserung sah man, dafs es aus stahlfarbenen, sehr glänzenden, scharfen Krystallen bestand, allem Anschein nach kurzen vierseitigen Prismen, zum Theil mit Endflächen. Darunter sah man sparsame durchsichtige krystallinische Körner von bräunlich-grüner Farbe, also wahrscheinlich Olivin. Ein einziges Stückchen hatte eine blafs-apfelgrüne Farbe, wie Chrysopras. — Eigentliche Widmanstätten'sche Figuren wurden nicht wahrgenommen, dagegen lange parallele, feine gerade Linien, und mehrere umgränzte, wie in die übrige Masse eingeknetete Stücke, auf denen ebenfalls die Linien, aber in anderer Richtung zu bemerken waren. Gegen das Licht gehalten zeigt die ganze Masse einen sehr lebhaften Schimmer, von glänzenden Punkten herrührend, welche sich unter dem Mikroscop als Flächen der Phosphornickeleisenkrystalle erweisen, die unter einander parallel und in einer unter einem spitzen Winkel die langen Linien kreuzenden Richtung in die Eisenmasse eingewachsen sind, und diese sind auch die Ursache, dafs die scheinbar ebene geätzte

(1) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1309. — (2) Daselbst, 1309. — (3) Ann. Ch. Pharm. LXXXI, 252; J. pr. Chem. LVI, 185; Pharm. Centr. 1852, 555; Instit. 1852, 159.

Meteorsteine. Fläche sich rauh anfühlt. Wöhler macht darauf aufmerksam, dafs aufser im Meteoreisen sich in der ganzen Natur kein Phosphormetall findet.

Ein von O. Root (1) beschriebenes Meteoreisen, das auf der Cayuga-Seite des Seneca-Flusses, im Staate New-York, gefunden wurde und neun Pfund wog, ist von Ch. U. Shepard analysirt worden (2). (Die Localität ist nahe bei Waterloo, in Seneca-County, wo ein Meteorit im Jahr 1827 fiel.) Das Eisen ist nicht passiv, giebt schöne Widmanstätten'sche Figuren und zeigt schon nach der Behandlung mit Salzsäure, dafs es keine gleichförmige Masse bildet, indem Schwefelkies und ein silberweifses Mineral darin hervortritt. Sein spec. Gew. ist 7,337; es hat Spaltbarkeit, indem es pyramidale Höhlungen und Vorsprünge zurückläfst, aber keinen hakigen Bruch. Bei der Behandlung mit Salzsäure bleiben regulär-octaëdrische Krystalle zurück, welche Shepard für Chromeisen hält. Ferner enthält das Eisen Dyslitit (3), eine Verbindung von Kiesel, Eisen, Nickel, Phosphor, Chrom und Kohlenstoff in unbekannter Combination. Das oben erwähnte, ebenfalls in Salzsäure unlösliche, krystallisirte weifse Mineral, das 1,05 pC. des Eisens betrug, könnte nach Shepard vielleicht früher mit dem Schreibersit (4) von Patera verwechselt worden sein, aber er hält es für ein neues Mineral, für das er den Namen Partschit vorschlägt. Die Härte des Partschits ist 5,6, er ist magnetisch, spröde, hat eine silberweifse, oder etwas ins Röthliche spielende Farbe, krystallisirt in vierseitigen schiefen Prismen mit zweiflächiger Zuschärfung, die Flächen auf den Kanten des Prismas aufgesetzt. Sein Strich ist dunkelgrau; gepulvert löst er sich in Salpetersäure. Er enthält Eisen, Nickel, Magnesium und Phosphor.

Das Seneca-Eisen besteht im Mittel von zwei Analysen aus 98,69 pC. nickelhaltigem Eisen, 1,05 Partschit mit

(1) Sill. Am. J. [2] XIV, 439; Edinb. Phil. J. LIII, 245. — (2) Sill. Am. J. [2] XV, 363; Pharm. Centr. 1853, 497. — (3) Vgl. Jahresber. f. 1847 u. 1848, 1315. — (4) Daselbst, 1307.

Spuren von Schwefelkies, 0,25 Dyslitit, 0,01 Chromeisen; Meteorsteine.
das nickelhaltige Eisen besteht aus 92,40 pC. Eisen und 7,60 Nickel, mit Spuren von Chrom, Magnesium, Zinn, Mangan?, Phosphor und Schwefel.

Einige Nachrichten über das von Rivero und Turner analysirte und wahrscheinlich im Jahr 1821 gefallene Meteoreisen von Atacama in Peru verdanken wir dem Reisenden Bollaert (1), welcher indessen nicht selbst an Ort und Stelle war. Auch Reid (2) hat Mittheilungen darüber gemacht. Derselbe hält es indessen für vulkanischen Ursprungs. Der Fundort ist nach Reid in 23° 30′ S. B. und zwischen 45 bis 50 spanische Leguas von der Küste.

Ein von den Indiern *pampua* genanntes weifses Metall soll auch in Chala oder Chaupiyunga, nördlich von Santa Barbara gefunden werden, und Bollaert hält auch dieses für Meteoreisen und erwähnt noch einiger anderer Orte nördlich von Chala, welche in dieser Hinsicht eine Untersuchung verdienten. Stücke von dem Eisen von Atacama sind durch Bollaert und Sir W. Parish ins Brittische Museum gekommen; andere in die Hände von Bonar (?) in Regensburg, welcher sie durch Reid erhielt.

(1) Journ. of the Royal Geograph. Society of London XXI (1851), 127. — (2) Ebend. aus Chambers' Edinb. Phil. J. 375, March 8, 1851.



Berichtigungen.

Seite 41, *Zeile* 21 *von oben lies* $\frac{d^2V}{dz^2}$ *statt* $\frac{d^2V^2}{dz^2}$.

» 62, » 14 *von oben lies* Rozet *statt* Roget.

» 373, » 9 *von unten lies* 1 Pfund *statt* $^1/_4$ Pfund.

» 737, » 9 *von oben lies* S. 611 *statt* S. 61.

Nachweis zu den Tabellen.

Tabelle A : Aschenanalysen zu S. 799 ff.

» B : Analysen von Kalksteinen und Dolomiten, zu S. 966 f.

Autorenregister.

Sachregister.

Anal.	bedeutet	Analyse.	Schmelzp.	bedeutet	Schmelzpunkt.
Ausd.	"	Ausdehnung durch die Wärme.	Siedep.	"	Siedepunkt.
Best.	"	Bestimmung.	sp. G.	"	specifisches Gewicht.
Bild.	"	Bildung.	sp. W.	"	specifische Wärme.
Const.	"	Constitution.	Unters.	"	Untersuchung.
Darst.	"	Darstellung.	Untersch.	"	Unterscheidung.
Einw.	"	Einwirkung.	Verb.	"	Verbindung.
Erk.	"	Erkennung.	Verh.	"	Verhalten.
Krystallf.	"	Krystallform.	Vork.	"	Vorkommen.
lat. Dampfw.	"	latente Dampfwärme.	Zers.	"	Zersetzung.
lat. Schmelzw.	"	latente Schmelzwärme.	Zus.	"	Zusammensetzung.
Lösl.	"	Löslichkeit.			

Nicht alle im Jahresbericht beschriebenen Salze, Aether u. a. sind in diesem Register aufgezählt. Die aufgezählten Salze stehen alle unter dem Namen der Säure oder des Salzbilders.

Druck von Wilhelm Keller in Giefsen.

Abkürzungen in den Citaten.

Eine eingeklammerte Zahl hinter einer Abkürzung bedeutet, dafs die citirte Bandzahl die einer 2., 3. . . . Reihe [Folge, série, series] ist.

Ann. Ch. Pharm.	bedeutet :	Annalen der Chemie u. Pharmacie, herausgegeben von Wöhler, Liebig u. Kopp. — Heidelberg.
Ann. ch. phys.	»	Annales de chimie et de physique, par Arago, Chevreul, Dumas, Pelouze, Boussingault et Regnault. — Paris.
Ann. min.	»	Annales des mines, rédigées par les ingénieurs des mines. — Paris.
Arch. Pharm.	»	Archiv der Pharmacie, herausgegeben von Wackenroder und Bley. — Hannover.
Arch. ph. nat.	»	Archives des sciences physiques et naturelles, par de la Rive, Marignac, Pictet, de Candolle, Gautier, Plantamour et Favre. — Genève.
Berl. Acad. Ber.	»	Monatsberichte der Academie der Wissenschaften zu Berlin.
Bull. géol.	»	Bulletin de la société géologique de France. — Paris.
Chem. Gaz.	»	Chemical Gazette, conducted by Francis. — London.
Chem. Soc. Qu. J.	»	The Quarterly Journal of the Chemical Society of London. — London.
Compt. rend.	»	Comptes rendus hebdomadaires des séances de l'académie des sciences. — Paris.
Dingl. pol. J.	»	Polytechnisches Journal, herausgeg. von G. J. Dingler und E. M. Dingler. — Stuttgart.
Edinb. Phil. J.	»	The Edinburgh New Philosophical Journal, conducted by Jameson. — Edinburgh.
Jahrb. Miner.	»	Neues Jahrbuch für Mineralogie, Geognosie, Geologie und Petrefactenkunde, herausgegeb. von Leonhard u. Bronn. — Stuttgart.
Jahrb. pr. Pharm.	»	Jahrbuch für practische Pharmacie, redigirt von Walz u. Winckler. — Landau.
Instit.	»	L'Institut; section des sciences mathématiques, physiques et naturelles. Dirigé par Arnoult. — Paris.
J. chim. méd.	»	Journal de chimie médicale, par Béral, Chevallier, Dumas, Fée, Guibourt, Lassaigne, Orfila, Payen, Péligot, Pelletan, Pelouze, Richard et Robinet. — Paris.
J. pharm.	»	Journal de pharmacie et de chimie, par Boullay, Bussy, Soubeiran, Henry, Boudet, Cap, Boutron-Charlard, Fremy, Guibourt, Barreswil, Buignet et Gobley; contenant une revue des travaux chimiques par Wurtz. — Paris.
J. pr. Chem.	»	Journal für practische Chemie, herausgegeben von Erdmann. — Leipzig.
N. Repert. Pharm.	»	Neues Repertorium für Pharmacie, herausgeg. von Buchner. — München.
Petersb. Acad. Bull.	»	Bulletin de la classe physico-mathématique de l'académie de St. Petersbourg.

Pharm. Centr. bedeutet : Chemisch-Pharmaceutisches Centralblatt, redigirt von Knop. — Leipzig.

Pharm. J. Trans. „ Pharmaceutical Journal and Transactions, edited by Bell. — London.

Phil. Mag. „ The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, conducted by Brewster, Taylor, Kane and Francis. — London.

Phil. Trans. „ Philosophical Transactions of the Royal Society of London. — London.

Pogg. Ann. „ Annalen der Physik und Chemie, herausgeg. von Poggendorff. — Leipzig.

Rev. scientif. industr. „ Revue scientifique et industrielle, sous la direction de Quesneville. — Paris.

Sill. Am. J. „ The American Journal of Science and Arts, conducted by Silliman, Silliman jr. and Dana. — Newhaven.

Vierteljahrsschr. pr. Pharm. bedeutet: Vierteljahresschrift für praktische Pharmacie, herausgegeben von Wittstein. — München.

Wien. Acad. Ber. bedeutet : Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen Klasse der Academie der Wissenschaften zu Wien.

Zeitschr. Pharm. „ Zeitschrift für Pharmacie, herausgeg. vom deutschen Pharmaceutenverein. — Leipzig.

In diesem Jahresbericht ist Atom- und Aequivalentgewicht als gleichbedeutend angenommen, und folgende Zeichen und Gewichte liegen den Formeln zu Grund:

Aluminium	Al=13,7	Kobalt	Co=29,5	Schwefel	S=16
Antimon	Sb=129	Kohlenstoff	C=6	Selen	Se=39,5
Arsen	As=75	Kupfer	Cu=31,7	Silber	Ag=108,1
Baryum	Ba=68,5	Lanthan	La=47	Silicium	Si=21,3 **)
Beryllium	Be=4,7 *)	Lithium	Li=6,5	Stickstoff	N=14
Blei	Pb=103,7	Magnesium	Mg=12	Strontium	Sr=43,8
Boron	B=10,9	Mangan	Mn=27,6	Tantal	Ta=184
Brom	Br=80	Molybdän	Mo=46	Tellur	Te=64,2
Cadmium	Cd=56	Natrium	Na=23	Terbium	Tb
Calcium	Ca=20	Nickel	Ni=29,6	Thorium	Th=59,6 †)
Cerium	Ce=47	Niobium	Nb	Titan	Ti=25
Chlor	Cl=35,5	Norium	No	Uran	U=60
Chrom	Cr=26,7	Osmium	Os=99,6	Vanadium	V=68,6
Didym	D=50	Palladium	Pd=53,3	Wasserstoff	H=1
Eisen	Fe=28	Pelopium	Pe	Wismuth	Bi=208
Erbium	E	Phosphor	P=31	Wolfram	W=92
Fluor	Fl=19	Platin	Pt=98,7	Yttrium	Y
Gold	Au=197	Quecksilber	Hg=100	Zink	Zn=32,6
Jod	J=127,1	Rhodium	Rh=52,2	Zinn	Sn=58
Iridium	Ir=99	Ruthenium	Ru=52,2	Zirkonium	Zr=22,4 ††)
Kalium	K=39,2	Sauerstoff	O=8		

*) Wenn Beryllerde = BeO. — **) Wenn Kieselerde = SiO_2. — †) Wenn Thorerde = ThO. — ††) Wenn Zirkonerde = ZrO.

Alle Temperaturangaben beziehen sich, wofern nicht ausdrücklich das Gegentheil ausgesprochen ist, auf die hunderttheilige Scale.

